

42795

# Zeitschrift

für

# Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag,  
F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala,  
J. P. Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London,  
A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport,  
W. Hempel-Dresden, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover,  
G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, F. Mauro-Neapel,  
D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London,  
L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Rom, H. E. Roscoe-London,  
K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London,  
Cl. Winkler-Freiburg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**Gerhard Krüss**  
in München.

Zweiter Band.

---

Hamburg und Leipzig.  
**Verlag von Leopold Voss.**  
1892.





# Inhaltsverzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

	Seite
FRANZ FREYER und VICTOR MEYER, Über die relativen Siedepunkte anorganischer Halogenverbindungen .....	1
R. D. PHOOKAN, Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären. Mit 1 Figur im Text .....	7
L. MARCHLEWSKI, Über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäure .....	18
A. PICCINI, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride. II. Mitteilung .....	21
FRANCESCO MAURO, Weiteres über Molybdänoxyfluorid und über die Nicht-Existenz des Kupferfluorürs .....	25
M. RIPPER, Beiträge zur Gewichtsanalyse der Schwefelsäure. I. Abhandlung	36
HUGO NEUBAUER, Über die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode. I. Mitteilung .....	45
THEODOR WILM, Über einige Rhodiumsalze .....	51
ST. J. THUGUTT, Mineralchemische Studien. Mit 1 Figur im Text .....	65. 113
C. MEINEKE, Jodcyan und unterschwefligsaures Natron .....	157
C. MEINEKE, Die qualitative Prüfung des Jodes auf Cyan .....	165
C. MEINEKE, Quantitative Bestimmung des Cyans im Jode .....	168
L. MARCHLEWSKI und J. SACHS, Studien über ROUSSINS Salz .....	175
ALFONSO COSSA, Über eine neue Reihe von basischen Platinverbindungen.	182
W. SPRING und M. LUCION, Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser. Mit 1 Figur im Text .....	195
HUGO REMMLER, Untersuchung über Kobalt .....	221
GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT, Atomgewichtsbestimmungen von Nickel .....	235
H. L. WELLS und H. L. WHEELER, Über Pentahalogenverbindungen der Alkalimetalle. Nebst ihrer Krystallographie, von S. L. PENFIELD. Mit 7 Figuren im Text .....	255
S. M. JÖRGENSEN, Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. IV. ....	279
H. L. WELLS und H. L. WHEELER, Über einige Doppel-Halogenverbindungen des Silbers und Alkalimetalle. Nebst ihrer Krystallographie, von S. L. PENFIELD. Mit 2 Figuren im Text .....	301
H. L. WELLS und H. L. WHEELER, Über Cäsium- und Rubidium-Chloraurate, sowie Bromaurate. Nebst ihrer Krystallographie, von S. L. PENFIELD. Mit 5 Figuren im Text .....	304
G. LUNGE, Über die Formel des Chlorkalks .....	311
CARL FRIEDHEIM, Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. V.....	314

H. L. WELLS, Über die Cäsium-Mercuri-Halogenide .....	402
S. L. PENFIELD, Über die Krystallographie der Cäsium-Mercuri-Halogenide. Mit 32 Figuren im Text .....	420
KARL SEUBERT und M. ELTEN, Über Thalliosulfid .....	434
H. L. WHEELER, Über einige Alkali-Jodate. Mit krystallographischen Notizen von S. L. PENFIELD. Mit 2 Figuren im Text .....	437
M. CAREY LEA, Über die Bestimmung und Entwässerung des Silberoxydes .....	449
G. LUNGE und ERNST SCHMID, Methode zur Bestimmung eines Sauerstoff- gehaltes in Blei. Mit 2 Figuren im Text.....	451

<b>Referate</b> .....	108. 264. 461
<b>Bücherschau</b> .....	112. 480



## Über die relativen Siedepunkte anorganischer Halogenverbindungen.

Von

FRANZ FREYER und VICTOR MEYER.

Während unter analogen organischen Halogenverbindungen die Chloride stets den niedrigsten, die Jodide den höchsten Siedepunkt zeigen, verhalten sich die schwer flüchtigen anorganischen Halogensalze gerade umgekehrt. Das Kaliumjodid ist bekanntlich leichter flüchtig als Kaliumbromid, dieses wiederum leichter als Kaliumchlorid; dagegen gleichen die leichter flüchtigen anorganischen Verbindungen in Bezug auf die Abstufung der Siedepunkte wiederum den organischen, wie ein Blick auf folgende Zusammenstellung zeigt. Es siedet  $B\text{Cl}_3$  bei  $17^\circ$ ,  $B\text{Br}_3$  bei  $90^\circ$ ,  $\text{PCl}_3$  bei  $76^\circ$ ,  $\text{PBr}_3$  bei  $175^\circ$ ,  $\text{SbCl}_3$  bei  $223^\circ$ ,  $\text{SbBr}_3$  bei  $275^\circ$  u. s. f.

Es war daher zu vermuten, daß zwischen den leichter und den schwerer flüchtigen Körpern eine Grenze liegt, bei welcher das Flüchtigkeitsverhältnis der Halogenverbindungen sich umkehrt und die Siedepunkte nahezu zusammenfallen.

Diese Erwägung machte es wünschenswert, die Siedepunkte einiger anorganischer Chlor- und Bromverbindungen zu bestimmen.

Wir haben vor kurzem<sup>1</sup> mitgeteilt, daß der Siedepunkt des Chlorzinks bei  $730^\circ$ , der des Bromzinks bei  $650^\circ\text{C}$ . liegt; hier gilt also ein Verhältnis ähnlich wie bei den Alkalisalzen, das Bromid ist erheblich leichter flüchtig als das Chlorid.

Wir wünschten nun zu erfahren, wie sich einige Chlor- und Bromverbindungen verhalten würden, welche auf einer niedrigeren Stufe der Flüchtigkeit stehen, und haben daher vergleichende Siedepunktsbestimmungen von Chlor- und Bromverbindungen des Quecksilbers, Wismuts und des Zinns ausgeführt.

### Siedepunkt des Zinnbromürs.

Für das Zinnchlorür haben BILTZ und V. MEYER schon früher den Siedepunkt zu  $606^\circ$  bestimmt,<sup>2</sup> dagegen war der des

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 22 a.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 622 a; Zeitschr. physik. Chem. (1888), 2, 184.

Zinnbromürs bisher noch niemals nach einer exakten Methode bestimmt, sondern nur nach den bekannten Untersuchungen von CARNELLEY und WILLIAMS schätzungsweise zu 617—634° ermittelt, — ein Wert, welcher in diesem Falle übrigens ziemlich gut mit dem wirklichen<sup>1</sup> übereinstimmt.

Für eine zweckmäßige Darstellung von größeren Mengen Zinnbromür fehlte es bisher an Angaben. Dieselbe gelingt sehr gut durch Auflösen von gepulvertem Zinn in konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Eindampfen zur Krystallisation. Die Angabe von LÖWIG, daß eine Lösung von Zinn in Bromwasserstoffsäure beim Eindampfen keine Krystalle gebe, sondern gallertartig erstarre, fanden wir, wenigstens beim Arbeiten mit den von uns verwandten größeren Mengen, keineswegs bestätigt.

Das Zinn ( $\frac{1}{2}$ —1 kg) wird geschmolzen, in einen Porzellanmörser gegossen und nach dem Abkühlen bis zum Sprödwerden pulverisiert; das erhaltene feine Pulver wird in einem Kolben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure im Sandbade erwärmt, solange noch eine lebhaft Wasserstoffentwicklung bemerkbar ist; dann wird die Flüssigkeit vom ungelösten Zinn abgegossen und mit etwas Zinn im Wasserbade eingedampft bis zur Bildung einer Salzhaut. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Haufwerk von gelblichen Nadeln, welche eine Verbindung von wasserhaltigem Zinnbromür mit Bromwasserstoff zu sein scheinen. Beim Liegen an der Luft verlieren sie Wasser und Bromwasserstoff und oxydieren sich dabei schliesslich zu einer weissen, unschmelzbaren Masse. Man verfährt daher, um das wasserfreie Bromür zu erhalten, am besten in der Weise, daß man die von der Mutterlauge durch Absaugen getrennten Krystalle nur ganz kurze Zeit im Vakuum oberflächlich trocknet, sie dann noch feucht in einen Rundkolben bringt und nun mit freier Flamme zuerst vorsichtig, dann stärker erhitzt. Es entweicht zuerst Wasser und der mechanisch anhaftende Bromwasserstoff; nach einiger Zeit treten jedoch grofse Mengen des letzteren auf, offenbar durch eine bei der höheren Temperatur erfolgende Zersetzung der oben erwähnten Bromwasserstoff-Zinnbromürverbindung. Schliesslich hört alle Gasentwicklung auf, und die Masse fließt ruhig, worauf man sie entweder ausgießt oder direkt im Kolben erstarren läßt. Das Zinnbromür bildet dann eine grauweifse, strahlig krystallinische

---

<sup>1</sup> Man vergleiche in dieser Hinsicht die Auseinandersetzungen in unserer oben erwähnten Abhandlung über das Chlorzink.



Masse, die an der Luft nur wenig zerfließlich ist, ziemlich leicht schmilzt und bei höherer Temperatur ohne merkliche Zersetzung längere Zeit im lebhaften Sieden erhalten werden kann.

Eine Analyse des geschmolzenen, wasserfreien Salzes ergab folgende Zahlen:

Zur Bestimmung des Broms wurden 0.5890 g Subst. in Wasser gelöst, durch Kochen mit Natriumkarbonat das Zinn ausgefällt, das Filtrat mit Salpetersäure ganz schwach angesäuert und, nachdem die überschüssige Säure durch etwas kohlen-saures Calcium entfernt worden war, auf 200 ccm gebracht. Vom Filtrat wurden je 50 ccm mit  $\frac{1}{10}$  normaler Silberlösung titriert. Verbrauchte Silberlösung 10.6 ccm = 0.0848 g Brom, entsprechend 57.58 % (berechnet 57.55 %).

Zur Zinnbestimmung wurden 0.3523 g in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, heiß mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Zinnsulfür durch Glühen unter öfterem Befeuchten mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt.

Es wurden 0.1914 g  $\text{SnO}_2$  erhalten, entsprechend 42.73 % Zinn (berechnet 42.45 %).

Die Bestimmung des Siedepunktes geschah genau in der bei der Untersuchung des Zinkchlorids und -bromids (*Ber.* 25, 622 a) beschriebenen Weise, aber unter Benutzung eines Luftthermometers aus Glas. Die Buchstaben haben die dort angegebene Bedeutung.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Luftinhalt (A) des Apparates bei 21° C., feucht gemessen bei 21.5° und 756 mm Barometerstand: 7.47 cc.

Luftinhalt (a) des Kompensators unter denselben Bedingungen: im Mittel 0.32 cc.

Eine Reihe von vier Versuchen im kochenden Zinnbromür ergab folgende Luftinhalte (H) des erhitzten Apparates:

I. ....	2.6 ccm
II. ....	2.7 "
III. ....	2.6 "
IV. ....	2.65 "

Mittel: 2.64 ccm, feucht gemessen bei 21.5° C. und 756 mm Barometerstand.

Luftinhalt des Kompensators (h) unter denselben Bedingungen: im Mittel 0.24 ccm. Daraus berechnet sich die Temperatur nach der Formel

$$T = \frac{V-v}{v\alpha - V\gamma}$$

zu 618.5° C.



Eine zweite Versuchsreihe ergab folgende Resultate:

Luftinhalt (*A*) des Apparates bei 20° C., feucht gemessen bei 20° und 749 mm Barometerstand: 7.35 ccm.

Luftinhalt (*a*) des Kompensators unter denselben Bedingungen: im Mittel 0.31 ccm.

Luftinhalt (*H*) des Apparates im kochenden Zinnbromür

I. . . . .	2.63 ccm
II. . . . .	2.57 „
III. . . . .	2.58 „

Mittel: 2.59 ccm<sup>1</sup> feucht gemessen bei 20° C und 749 mm Barometerstand.

Luftinhalt (*h*) des Kompensators unter denselben Bedingungen: im Mittel 0.23 ccm. Hieraus berechnet sich  $T = 619.4^{\circ}$  C.

Sonach ergibt sich der Siedepunkt des Zinnbromürs als Mittel von sieben Einzelversuchen zu 619° C.

#### Siedepunkt des Wismutchlorids und Wismutbromids.

V. MEYER und A. KRAUSE<sup>1</sup> fanden den Siedepunkt des Bromids luftthermometrisch zu 453°, den des Chlorids ermittelten sie bei einem nur beiläufig angestellten Versuche zu 435 und 441° C. Letztere Bestimmung wurde nun von uns nochmals sorgfältig mit einem GEISSLERSchen, bis 460° reichenden Quecksilberthermometer, dessen Richtigkeit zuvor durch eine Siedepunktsbestimmung des Schwefels kontrolliert wurde, vorgenommen und der Siedepunkt des Wismutchlorids bei 447° C. gefunden.

#### Siedepunkt des Quecksilberchlorids und Bromids.

Die Bestimmungen geschahen ebenfalls mit einem GEISSLERSchen Quecksilberthermometer, welches mittelst siedendem Diphenylamin kontrolliert wurde; wir fanden den Siedepunkt des Quecksilberchlorids bei 307°, den des Quecksilberbromids bei 325°.

Sonach ergibt sich schon bei den Quecksilberverbindungen eine Abnahme der, bei analogen, niedriger siedenden Verbindungen bestehenden Differenz der Siedepunkte, während sowohl beim Wismut als beim Zinn die Siedepunkte der entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen nahezu zusammenfallen, und endlich beim Zink eine Umkehrung des Verhältnisses stattfindet, insofern das Bromid um 80° niedriger siedet als das Chlorid.

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 264, 122.

Demnach scheint die Temperatur, bei welcher die Siedepunkte analoger anorganischer Chlor- und Bromverbindungen annähernd zusammenfallen, zwischen 450 und 600° C. zu liegen, wie folgende Zusammenstellung noch deutlicher macht:

	Sp.	Sp.
Bortrichlorid . . .	17°	-bromid 90°
Siliciumtetrachlorid	59°	-bromid 153°
Phosphortrichlorid	76°	-bromid 175°
Antimontrichlorid	223°	-bromid 275°
Quecksilberchlorid	307°	-bromid 325°
Wismutchlorid . . .	447°	-bromid 453°
Zinnchlorür . . . .	606°	-bromür 619°
Zinkchlorid . . . .	730°	-bromid 650°

Ob diese Schlufsfolgerung in allgemeiner Weise zutreffend ist, kann nur durch die Untersuchung möglichst vieler anorganischer Halogenverbindungen ermittelt werden, und wir sind daher im Begriffe, diesen Versuchen eine weitere Ausdehnung zu geben. Zunächst gedenken wir möglichst genaue Siedepunktsbestimmungen der Chloride und Bromide des Cadmiums und Bleis auszuführen.

In Bezug auf die Genauigkeit der von uns bei der Bestimmung des Siedepunktes schwer flüchtiger Körper angewendeten luftthermo-metrischen Methode (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 622a) seien hier noch einige Bemerkungen beigelegt.

Bei der Kleinheit des verwendeten Luftthermometers haben wir noch mehrfache Versuche angestellt, um zu prüfen, inwieweit die Genauigkeit der erhaltenen Resultate durch Ablesungsfehler beeinträchtigt werde.

Wir haben zu diesem Zwecke noch mehrmals den Siedepunkt des Schwefels mit unserem Apparate bestimmt.

Die Ausführung geschah genau in der, in unserer oben erwähnten Abhandlung angegebenen Weise; als Erhitzungsgefäß benutzten wir einen hessischen Tiegel und an Stelle des dort beschriebenen Platinapparates einen ebensolchen aus Glas, der in derselben Weise wie der Platinapparat von einer Eisenhülle umgeben war.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Luftinhalt des Apparates bei 19° (t), feucht gemessen bei 23° (t) und 755 mm Barometerstand in drei vollkommen übereinstimmenden Versuchen: 10.70 ccm (A).

Luftinhalt des Kompensators unter denselben Bedingungen im Mittel 0.30 ccm (a).

### I. Versuchsreihe.

Luftinhalt des Apparates beim Erhitzen im kochenden Schwefel in zwei Versuchen: 4.57 und 4.55 ccm.

Mittel: 4.56 ccm ( $H$ ), feucht gemessen bei  $24^{\circ}$  ( $t_2$ ) und 755 mm Barometerstand.

Luftinhalt des Kompensators unter denselben Bedingungen im Mittel 0.26 ccm ( $h$ ).

Gefundene Temperatur: **445.8°**.

### II. Versuchsreihe.

Luftinhalt des Apparates in zwei Versuchen: 4.50 und 4.60 ccm.

Mittel: 4.55 ccm, feucht gemessen bei  $23^{\circ}$  und 755 mm Barometerstand.

Luftinhalt des Kompensators unter denselben Bedingungen: 0.26 ccm.

Gefundene Temperatur: **443.7°**

### III. Versuchsreihe.

Luftinhalt des Apparates in zwei Versuchen: 4.55 und 4.50 ccm.

Mittel: **4.525** ccm, feucht gemessen bei  $22^{\circ}$  und 759 mm Barometerstand.

Luftinhalt des Kompensators unter denselben Bedingungen: 0.26 ccm.

Gefundene Temperatur: **444.2°**

Mittel aus den drei gefundenen Werten: **444.6° C.**

Wie aus diesen sechs Versuchen ersichtlich, ist die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate sowohl untereinander, als auch mit dem wirklichen Werte ( $448^{\circ}$ ) eine befriedigende, und erscheint daher die Genauigkeit des Apparates für die Bestimmung hoher Siedetemperaturen genügend.

*Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.*



## Über Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären.

Von

Dr. R. D. PHOOKAN.

Mit einer Figur im Text.

In dem mir soeben zugegangenen Hefte der *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 1, 277, findet sich ein Aufsatz von EDMUND THIELE über Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären.

Untersuchungen, welche diesen einigermaßen ähnlich sind, obwohl sie ein ganz anderes Ziel verfolgten, haben mich ebenfalls beschäftigt. Ich erlaube mir, dieselben mitzuteilen. —

In ihren Versuchen über die Dampfdichtebestimmung unterhalb der Siedetemperatur fanden DEMUTH, KRAUSE und V. MEYER,<sup>1</sup> daß ein Körper schneller in einer Wasserstoffatmosphäre verdampft, als in Luft.

Diese Beobachtungen legten den Wunsch nahe, die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären zu untersuchen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. V. MEYER habe ich eine Anzahl derartiger Versuche angestellt.

Der dazu dienende Apparat war der bekannte V. MEYERSche Dampfdichtebestimmungs-Apparat.

Da aber die Geschwindigkeit der Gasentwicklung gemessen werden sollte, empfahl es sich nicht, die austretenden Gasblasen von unten in ein Gasmessrohr treten zu lassen, sondern das Gas wurde von oben in eine Gasbürette eingeleitet, welche mit Wasser gefüllt war.

Damit während der Verdampfung stets Atmosphärendruck herrschte, wurde das Compensationsrohr der Gasbürette in gleichem Maße gesenkt, als das Sperrwasser hinabgedrückt wurde. So stand das Wasser in beiden Schenkeln der Gasbürette stets in gleicher Höhe. Bei Gasen, welche in Wasser etwas löslich sind, wie Kohlensäure und Stickoxydul, wurde das Sperrwasser zuvor mit diesen Gasen gesättigt.

In dieser Weise wurden Versuche mit Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und Stickoxydul angestellt. Als ich später zu

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1890), 311, A. KRAUSE und V. MEYER, *Zeitschr. Phys. Chem.* 6, 5.

Versuchen mit Jodwasserstoff übergang, welches Gas sich über Sperrflüssigkeiten nicht aufsammeln läßt, mußte eine andere Art der Gasmessung vorgenommen werden. Ich bediente mich desselben Verfahrens, welches VICTOR MEYER vor vielen Jahren bei Dampfdichtebestimmungen, die in Chlorgas ausgeführt wurden, angewandt hat. Das verdrängte Gas tritt in eine Luftkammer, deren Temperatur durch umströmendes Wasser oder Dampf konstant gehalten wird, und die austretende Luft wird wie vorher gemessen. Um die so erlangten Resultate mit den auf anderem Wege gewonnenen vergleichen zu können, habe ich die früher angestellten Versuche auch in diesem Apparate wiederholt, und zwar mit gleichem Ergebnisse.

Da bei meinen Versuchen eine scharfe Regelmäßigkeit nicht erwartet werden konnte, weil die Geschwindigkeit der Verdampfung durch zufällige Umstände, welche die Gasmischung schneller oder langsamer eintreten lassen, mehr oder weniger beeinflusst werden kann, so war es notwendig, sämtliche Versuche unter ganz denselben Bedingungen anzustellen. Es wurden daher stets Birnen von genau gleicher Form und GröÙe angewendet. Die Substanz war stets die gleiche — in den meisten Fällen Naphtalin, welches in Stäbchen angewendet wurde, die gleiches Gewicht und gleiche Gestalt besaßen. Als Erhitzungsmittel wurde Naphtalin-Dampf gewählt und somit die Substanz bei ihrem eigenen Siedepunkte untersucht.

Was die Ausführung der Versuche anbetrifft, so sei noch bemerkt, daß der Zeitpunkt, in welchem die Substanz aus der Fallvorrichtung hinabstürzte, als Null angesehen und die Zahl der Sekunden bis zum Konstantwerden des Niveaus mit Hülfe eines Metronoms gemessen wurde.

Die Versuche ergaben für die Verdampfung in Wasserstoff 18 Sekunden, in Luft 31 Sekunden, in Kohlensäure und Stickoxydul 36—37 Sekunden. Es deutet dies eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Schwere des die Atmosphäre bildenden Gases unzweideutig an, wenn auch eine einfache zahlenmäßige Beziehung nicht zu erwarten war. Immerhin ist zu konstatieren, daß Kohlensäure und Stickoxydul, welche dasselbe Molekular-Gewicht: 44, besitzen, auch ganz die gleiche Verdampfungszeit veranlassen. Diese Ergebnisse legten den Wunsch nahe, sehr viel schwerere Gase als Atmosphäre anzuwenden. Versuche, die ich mit Jodwasserstoffgas angestellt habe, ergaben wegen der hygroskopischen und zersetzlichen Natur dieser Substanz keine regelmässigen Resultate.



Da das Naphtalin die Anwendung gewisser schwerer Gase, wie z. B. Chlor, ausschloß, und da Körper, wie Tetrachlorkohlenstoff und Perchlorbenzol, welche in Chlorgas anwendbar sind, sich unbrauchbar zeigten, so empfahl sich anstatt schwerer Gase die Anwendung schwerer Dämpfe von Flüssigkeiten als Atmosphäre.

Ich betrat damit ein Gebiet, auf welchem auch Herr THIELE gearbeitet hat, ohne daß ich davon Kenntnis hatte: nämlich die Vergasung von Substanzen nicht in Gasen, sondern in Dämpfen.

Da bei der Anwendung von Dämpfen der ganze Apparat auf gleicher Temperatur gehalten werden mußte, so bot sich mir anstatt Naphtalins der Wasserdampf als bequemer Erhitzungsmittel, und als sehr bequemer Ersatz für Naphtalinstäbchen erwies sich Propylalkohol, dessen Siedepunkt bei  $96^{\circ}$ , also sehr nahe bei demjenigen des Wassers, liegt. Erhitzte man diesen in Wasserdampf und verwandte man Eimerchen aus Woodschem Metalle von genau gleicher Gestalt und Größe, so arbeitete man unter sehr ähnlichen Bedingungen, wie beim Vergasen von Naphtalin in seinem eigenen Dampfe.

Hierzu war die Konstruktion eines Apparates erforderlich, welcher im speziellen Teil dieser Abhandlung beschrieben ist, und welcher erlaubt, bei einer Temperatur von  $100^{\circ}$  mit der größten Bequemlichkeit Körper, wie Äther, Alkohol, Chloroform und Chlorkohlenstoff und viele andere, als Atmosphäre für die Vornahme der Vergasung zu benutzen.

Zahlreiche Versuche, welche im nachstehenden mitgeteilt sind, führten zu dem Ergebnisse, daß die bei gasförmiger Atmosphäre gefundene Regelmäßigkeit hier nicht mehr stattfindet. Es scheint, daß alle als Atmosphären angewendeten Dämpfe nahezu dieselbe Verdampfungsgeschwindigkeit bedingen. Eine Erklärung für diese auffallende Erscheinung vermag ich im Augenblicke nicht zu geben; wenn es gestattet ist, eine Vermutung zu äußern, so will ich bemerken, daß immerhin ein gewisser Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen insofern besteht, als die Gase sich sehr weit über ihrer Kondensationstemperatur befinden, die Dämpfe aber in der Nähe derselben. Möglicherweise bedingt diese Verschiedenheit den beobachteten Unterschied im Verhalten.

Eine Prüfung dieser Hypothese läßt sich vielleicht dadurch vornehmen, daß die die Atmosphäre bildenden Dämpfe mit Hülfe einer geeigneten Heizvorrichtung sehr weit über ihren Siedepunkt erhitzt werden. Die Ausführung dieses Versuches ist nicht ganz einfach, doch dürfte sie keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bieten.



Mit Bezug auf die Untersuchungen in Dampfatmosphären möchte ich bemerken, daß durch Versuche mit Brom, als einem, dem Auge deutlich sichtbaren Dampfe, festgestellt worden ist, daß Diffusion der Dämpfe in den oberen Teil des Apparates kaum stattfindet und also die Genauigkeit der Versuche durch diesen immerhin möglich erscheinenden Fehler nicht beeinträchtigt zu werden scheint.

Ich lasse nunmehr die einzelnen Versuche, welche ich angestellt habe, folgen:

### Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Naphtalin in verschiedenen Atmosphären.

Inhalt der Birne 125 ccm  
Länge des Halses 58 cm  
Weite „ „ 0.6 cm.

Vor jedem Versuche wurde der Apparat mit trockener Luft gefüllt und dann im Naphtalindampf erhitzt.

Um die Zuverlässigkeit des Apparates bei den Versuchen zu prüfen, wurden zunächst folgende Dampfdichtebestimmungen gemacht.

Es bedeutet:

S = die angewendete Substanz

v = das Volumen des verdrängten Gases in ccm

t° = Temperatur

t" = Verdampfungsgeschwindigkeit in Sekunden

d = die gefundene Dampfdichte.

Substanz = Naphtalinstäbchen. Atmosphäre = Luft.

#### Theoretische Dampfdichte 4.4326.

1. S = 0.04958

v = 9.2

B = 759

t° = 16°

t" = 32

d = 4.489

3. S = 0.0493

v = 9.2

B = 766.5

t° = 17

t" = 31

d = 4.469

2. S = 0.0503

v = 9.5

B = 759

t° = 16°

t" = 31

d = 4.432.

4. S = 0.0503

v = 9.35

B = 766.5

t° = 17°

t" = 31

d = 4.487.

#### Atmosphäre = Wasserstoff.

5. S = 0.05118

v = 9.4

B = 759

t° = 16°

d = 4.557

6. S = 0.0493

v = 9

B = 759

t° = 16.2°

d = 4.584

7. $S = 0.05$	8. $S = 0.05$
$v = 9.15$	$v = 9.1$
$B = 766$	$B = 766$
$t^{\circ} = 17^{\circ}$	$t^{\circ} = 17^{\circ}$
$t'' = 18$	$t'' = 18$
$d = 4.558$	$d = 4.583$

Atmosphäre = Kohlensäure.

9. $S = 0.05$	10. $S = 0.05$
$v = 9.15$	$v = 9.5$
$B = 766$	$B = 751$
$t^{\circ} = 18^{\circ}$	$t^{\circ} = 19^{\circ}$
$t'' = 36$	
$d = 4.575$	$d = 4.52$

Da es sich nicht um die Bestimmung der Dampfdichte, sondern um die der Verdampfungsgeschwindigkeit handelte, habe ich bei den folgenden Versuchen nur die Zeit der Verdampfung beobachtet, welche stets dieselbe war, wie die bei den Dampfdichtebestimmungen beobachtete.

#### Verdampfungsgeschwindigkeiten.

Atmosphäre = Luft.

1. 0.0496 g verdampften in 31 Sekunden
2. 0.0502 " " " 32 "
3. 0.0503 " " " 31 "
4. 0.0505 " " " 32 "
5. 0.05 " " " 31 "
6. " " " " 31 "
7. " " " " 31 "

Atmosphäre = Wasserstoff.

8. 0.0498 g verdampften in 18 Sekunden
9. 0.0503 " " " 18 "
10. 0.0493 " " " 17 "
11. 0.0495 " " " 17 "
12. 0.05 " " " 18 "
13. " " " " 18 "
14. " " " " 18 "

Atmosphäre = Kohlensäure.

15. 0.0503 g verdampften in 36 Sekunden
16. 0.0498 " " " 36 "
17. 0.0502 " " " 37 "
18. 0.0503 " " " 36 "
19. 0.05 " " " 37 "
20. " " " " 36 "
21. " " " " 36 "

Atmosphäre = Stickoxydul.

22.	0.0496 g	verdampften	in 36 Sekunden	
23.	"	"	"	37
24.	0.0502	"	"	36
25.	0.0501	"	"	37
26.	0.05	"	"	36
27.	"	"	"	36
28.	"	"	"	36

Kohlensäure und Stickoxydul, welche beide das Molekulargewicht 44 haben, ergeben somit die gleiche Verdampfungsgeschwindigkeit. In beiden Gasen wurden noch Messungen der Dampfdichte vorgenommen.

Substanz = Naphtalinstäbchen.

Theoretische Dampfdichte = 4.4326.

Atmosphäre = Kohlensäure.

1. S = 0.04995	2. S = 0.049	3. S = 0.05015
v = 9.1	v = 9	v = 10
B = 759.5	B = 760	B = 747
t° = 17°	t° = 17°	t° = 23°
t" = 37	t" = 36	t" = 36
d = 4.614	d = 4.574	d = 4.413

Atmosphäre = Stickoxydul.

4. S = 0.05	5. S = 0.049	6. S = 0.0496
v = 9.2	v = 8.8	v = 9.7
B = 759.5	B = 760	B = 747
t° = 17	t° = 13°	t° = 22°
t" = 36	t" = 36—37	t" = 37
d = 4.568	d = 4.588	d = 4.482

### Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Naphtalins in einer Jodwasserstoffatmosphäre.

Die Luftkammer, welche bei diesen Versuchen zwischen dem Apparate zur Dampfdichtebestimmung und dem U-Rohre eingeschaltet werden mußte und welche 140 ccm Volumen und 35 cm Länge hatte, wurde aufrecht aufgestellt und am unteren Ende mit dem Dampfdichtebestimmungs-Apparate verbunden.

Der Apparat, sowie die Luftkammer wurden zunächst mit trockener Luft gefüllt und das Jodwasserstoffgas, welches aus einer unter Null gesättigten Lösung durch Erhitzen entwickelt und mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet war, wurde so lange eingeleitet, bis alle Luft verdrängt war.



Die Dampfdichtebestimmungen in diesem neuen Apparate, zunächst mit Atmosphären aus Luft und Wasserstoff, gaben folgende Resultate.

Substanz = Naphtalinstäbchen.

Atmosphäre = Luft.

$$1. S = 0.0496$$

$$v = 8.9$$

$$B = 765$$

$$t^{\circ} = 13.5^{\circ}$$

$$t'' = 31$$

$$d = 4.555$$

Atmosphäre = Wasserstoff.

$$2. S = 0.05015$$

$$3. S = 3.05$$

$$v = 8.9$$

$$v = 9$$

$$B = 765$$

$$B = 765$$

$$t^{\circ} = 16^{\circ}$$

$$t^{\circ} = 16^{\circ}$$

$$t'' = 18$$

$$t'' = 18$$

$$d = 4.614$$

$$d = 4.613$$

Verdampfungsgeschwindigkeit. Atmosphäre = Kohlensäure.

$$0.051 \dots \dots \dots 36 \text{ Sekunden.}$$

$$0.05 \dots \dots \dots 36 \text{ "}$$

Atmosphäre = Jodwasserstoff.

$$1. 0.0498 \dots \dots 50 \text{ Sekunden}$$

$$2. 0.502 \dots \dots 60 \text{ "}$$

$$3. 0.05 \dots \dots 52 \text{ "}$$

$$4. 0.05 \dots \dots 61 \text{ "}$$

Bei den Versuchen mit Jodwasserstoff trat die verdrängte Luft in das U-Rohr so unregelmäßig und gegen Ende des Versuchs so langsam, daß eine genaue Beobachtung der Zeit nicht möglich war. Die Versuche mußten daher aufgegeben werden.

Unter diesen Umständen benutzte ich, wie schon in der Einleitung ausgeführt ist, Dämpfe von Flüssigkeiten als Atmosphäre.

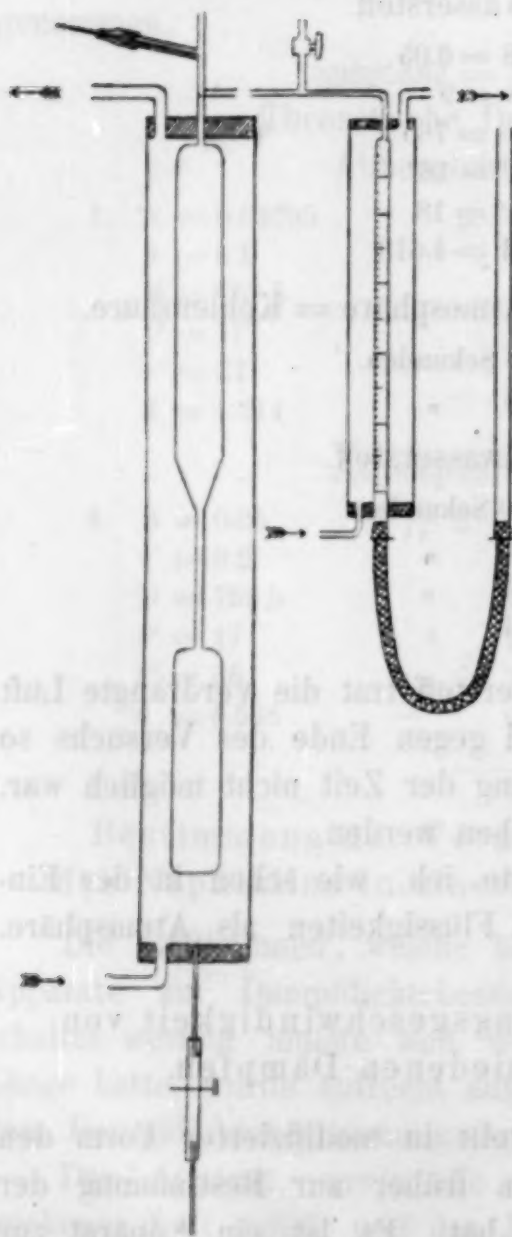
Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von  
Propylalkohol in verschiedenen Dämpfen.

Der dazu dienende Apparat stellt in modifizierter Form den Apparat dar, welchen VICTOR MEYER früher zur Bestimmung der Dampfdichte in Chlorgas angewendet hat. Es ist ein Apparat zur Doppelverdrängung: Die verdrängten Dämpfe des die Atmosphäre bildenden Körpers verdrängen wieder Luft. Seine Konstruktion wird aus der nebenstehenden Zeichnung klar; die obere Birne dient

hier als Luftkammer, welche durch Wasserdampf auf gleicher Temperatur gehalten wird, wie die Verdampfungsbirne selbst.

Länge des Apparates . . . .	81.5 cm
Länge der oberen Birne . . .	35 „
Inhalt . . . . .	250 ccm
Länge der unteren Birne . .	20.5 cm
Inhalt . . . . .	145 ccm
Länge des Verbindungsrohres	15.5 cm
Weite . . . . .	0.6 „

$\frac{1}{10}$  wirklicher Gröfse.



Der Propylalkohol wurde in kleinen Eimerchen von Woodscher Legierung in den Apparat eingetragen. Die Darstellung von Eimerchen von genau gleicher Form und Gröfse und gleichem Gewicht bot anfangs Schwierigkeiten, welche durch die Konstruktion einer allen Bedingungen entsprechenden Messingform beseitigt wurden. Die Beschreibung derselben wäre zu weitläufig; hier sei nur in Bezug auf das Eingießen der Legierung bemerkt, daß dieselbe auf 150—160° erhitzt sein und nach dem Gießen langsam abgekühlt werden muß.

In Wasser geschmolzen, erstarrt die Legierung körnig und veranlaßt kapillare Löcher in den Eimerchen. Jedes Eimerchen mußte daher auf seine Dichtheit genau geprüft werden.

Der Boden der Birne wird mit einer Schicht von Woodscher Legierung bedeckt, in welcher die Eimerchen schwimmen und sehr rasch und gleichzeitig schmelzen; auf dem nackten Boden schmelzen sie, wegen ihrer cylindrischen Form, zu langsam und zu unregelmäßig.

Vor dem Versuche wurden 5—6 ccm der Flüssigkeit, deren Dampf als Atmosphäre dienen sollte, in die Birne eingetragen und der Apparat erhitzt. Nach vollständiger Vergasung der Flüssigkeit wurden die in der oberen Birne befindlichen Dämpfe mit Hülfe eines Kapillarrohres, das nahezu an die untere Öffnung der Birne reichte, von einer Luftpumpe abgesaugt und durch trockene Luft ersetzt. Aus den Versuchen ergab sich, daß ein langsamer, 5—6 Minuten dauernder Luftstrom am meisten geeignet war, die obere Birne bei möglichst wenig Diffusion der darunter stehenden Dämpfe mit Luft zu füllen. Kurz vor jedem Versuche wurde 0.026 g Propylalkohol in einem Eimerchen gewogen, das letztere provisorisch mit Kork verschlossen und zum Versuche bereit gehalten.

In dem neuen Apparate wurden abermals zunächst folgende Dampfdichtebestimmungen gemacht.  $t''$  bedeutet die Zahl der Sekunden, welche zur Verdampfung nötig war.

Atmosphäre = Dampf von über Natrium getrocknetem Äther.

Substanz = Propylalkohol.

1.  $S = 0.0279$  Theoretische Dampfdichte.  
 $v = 10.3$   $= 2.076$   
 $B = 756$   
 $t^0 = 14^0$   
 $t'' = 25$   
 $d = 2.192$

Atmosphäre = Alkoholdampf. Substanz = Propylalkohol.

2.  $S = 0.0341$   
 $v = 14$   
 $B = 753$   
 $t^0 = 19^0$   
 $t'' = 24$   
 $d = 2.085$

Atmosphäre = Ätherdampf. Substanz = Benzol.

Theoretische Dampfdichte = 2.70.

$S = 0.034$   
 $v = 9.8$   
 $B = 756$   
 $t^0 = 22$   
 $t'' = 27$   
 $d = 3.00$

Die Dampfdichtebestimmungen zeigen, daß eine Kondensation der Dämpfe, welche die Atmosphäre bilden, nicht stattfindet. Daher habe ich bei den folgenden Versuchen nur die Zeit der Verdampfung beobachtet und das Volumen der verdrängten Luft nicht notiert.



Substanz = Propylalkohol.

Atmosphäre = Ätherdampf. Mol.-Gew. = 74.

1.	S = 0.0267	gab t" = 27	Sekunden
2.	0.026	"	26 "
3.	"	"	26 "
4.	"	"	25 "
5.	"	"	26 "
6.	0.027	"	27 "

Atmosphäre = Alkoholdampf. Mol.-Gew. = 46.

1.	S = 0.0262	gab t" = 25	Sekunden
2.	0.0267	"	26 "
3.	0.026	"	25 "
4.	"	"	22 "
5.	"	"	23 "
6.	"	"	26 "

Atmosphäre = Methylalkoholdampf. Mol.-Gew. = 32.

1.	0.027	gab t" = 23	Sekunden
2.	0.026	"	22 "

Atmosphäre = Chloroformdampf. Mol.-Gew. = 119.

1.	0.0275	gab t" = 26	Sekunden
2.	0.026	"	24 "
3.	"	"	25 "
4.	"	"	25 "
5.	"	"	26 "

Atmosphäre = Perchlormethandampf. Mol.-Gew. = 153.5.

1.	0.027	gab t" = 24	Sekunden
2.	0.026	"	25 "
3.	0.0265	"	24 "
4.	0.026	"	25 "

Atmosphäre = Jodäthylidampf. Mol.-Gew. 156.

1.	0.026	gab t" = 25	Sekunden
2.	"	"	23 "
3.	"	"	24 "
4.	0.0265	"	24 "

Atmosphäre = Luft.

1.	0.026	gab t" = 28	Sekunden
2.	"	"	29 "
3.	"	"	28 "

Atmosphäre = Wasserstoff. Mol.-Gew. = 2.

1.	0.027	gab t" = 18	Sekunden
2.	0.026	"	17 "
3.	0.026	"	17 "

Atmosphäre = Kohlensäure. Mol.-Gew. = 44.

1. 0.026 gab  $t'' = 33$  Sekunden

2. " " 32 "

Es erscheint nach diesen Versuchen, daß Dämpfe von so großer Verschiedenheit in ihren Molekulargewichten, wie die des Äthers, des Perchloräthans und des Jodäthyls nahezu dieselbe Verdampfungsgeschwindigkeit bedingen.

Um zu zeigen, daß diese auffallende Erscheinung nicht durch eine rasche Diffusion der Luft der oberen Birne in die untere hervorgerufen wurde, habe ich den Apparat mit Bromdampf gefüllt und dann den Bromdampf der oberen Birne unter gleichen Bedingungen wie bei den früheren Versuchen durch Luft ersetzt. Es war leicht zu sehen, daß der Bromdampf in der unteren Birne gleichmäßig verteilt blieb, ohne in die obere zu steigen, und eine gleichmäßige Farbe zeigte; nur an der untersten Spitze der oberen Birne war ein minimales Aufsteigen von Bromdampf sichtbar.

In Bezug auf die Schlüsse, welche aus meinen Versuchen zu ziehen sind, verweise ich auf die Einleitung. —

Ich kann diese Abhandlung nicht schließen, ohne Herrn Prof. V. MEYER für seinen Rat und seine liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank zu sagen.<sup>1</sup>

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

---

<sup>1</sup> Die vorstehende Untersuchung mußte der Verfasser wegen Erkrankung abbrechen; ich halte dieselbe aber noch nicht für abgeschlossen und beabsichtige, sie fortsetzen zu lassen. Das unerwartete Ergebnis, zu welchem der Verfasser bei Anwendung von Dämpfen als Atmosphären gelangt, bedarf weiterer Prüfung, da es bei seiner Versuchsmethode nicht absolut ausgeschlossen ist, daß Störungen durch etwa eintretende Diffusion zwischen der Dampfatmosphäre in der Birne und der Luft in der oberen Kammer entstehen. Die Versuche sollen daher einerseits in farbigen und daher sichtbaren Atmosphären — Brom- und Joddampf — weitergeführt werden, andererseits in einem Apparate, bei welchem, wie in demjenigen von EDMUND THIELE, die Möglichkeit der angedeuteten Diffusionserscheinungen nicht vorliegt.

Victor Meyer.

## Über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäure.

Von

L. MARCHLEWSKI.

Vor einiger Zeit publizierte Herr MONTEMARTINI<sup>1</sup> einige Versuche, welche über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäuren verschiedener Konzentration Aufschluß geben sollen. Ich sehe mich genötigt, einige Bemerkungen über dieselben auszusprechen.

Das Verhalten der Stickoxyde zu Salpetersäure an die Frage nach der Konstitution der gefärbten Salpetersäuren knüpfend, stellte ich schon im vorigen Jahre einige Versuche an, über welche an anderer Stelle<sup>2</sup> berichtet wurde.

Das Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäuren verschiedener Konzentration wurde schon vor geraumer Zeit charakterisiert und durch eine physikalische Theorie, welche sich auf die optischen Eigenschaften der verschiedenen Stickoxyde stützt, erklärt.<sup>3</sup> Meine Aufgabe war demnach nur, die Deduktionen anderer durch das Experiment zu stützen. Die ersten Versuche, die dies erzielen sollten, schienen die physikalische Theorie nicht zu bestätigen. Ein näheres Studium indes zeigte, daß die von mir ursprünglich angewandte, analytische Methode nicht einwurfsfrei war, und daß es überhaupt nicht möglich ist, in einem Gemisch von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  und  $\text{NO}_2$  die einzelnen Bestandteile mit Bestimmtheit quantitativ nachzuweisen.

Dennoch fühlte ich mich berechtigt, in meiner zweiten Abhandlung<sup>4</sup> den Schluß zu ziehen, daß die physikalische Theorie den Thatsachen vollkommen entspricht, und zwar aus folgenden zwei Gründen: 1. wies ich nach, daß in den höchst konzentrierten, rauchenden, roten Säuren nur Untersalpetersäure neben Salpetersäure existiert, 2., daß beim Verdünnen solcher Säuren mit eiskaltem Wasser kein Verlust an Stickoxyd eintritt. Da es nun eine allbekannte Thatsache ist, daß  $\text{N}_2\text{O}_4$  mit Wasser, Schwefelsäure und Alkalien nur in Salpetersäure und salpetrige Säure gespalten werden kann, so

<sup>1</sup> *Atti della Reale Accademia dei Lincei. Rendiconti 1. Sem.* 63—67.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1891), 3271.

<sup>3</sup> *Graham-Ottos Anorg. Chemie*, 3.

<sup>4</sup> *Diese Zeitschr.*, 1, 368.

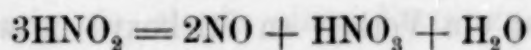


mufs geschlossen werden, dafs die durch Verdünnung der konzentrierten roten Salpetersäure entstehenden Mischungen nur  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  (grüne Säuren), oder  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HNO}_2$  (blaue Säuren) enthalten können.

Diese sehr wahrscheinliche, allerdings durch das Experiment unmittelbar nicht erwiesene Erklärung der Blau- resp. Grünfärbung der Salpetersäuren mufs vorläufig genügen. Ein strenger Beweis derselben ist unmöglich, 1., weil bei der Untersuchung der gefärbten Säuren eine spontane Zersetzung der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd zu befürchten ist, 2., weil Stickoxyd und  $\text{NO}_2$  in Bezug auf alle Absorptionsmittel sich so verhält, wie Salpetrigsäureanhydrid allein.

Diese Thatsachen, besonders die letztgenannte, scheint MONTEMARTINI nicht berücksichtigt zu haben. Seine Versuche hatten die folgende Anordnung:

In Säuren verschiedener Konzentration wurde unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln ein gewisses Quantum Kaliumnitrit hinzugesetzt und nach einiger Zeit die gebildeten Gase vermittelt eines Wasserstoffstromes in einen LIEBIGSchen, mit Kalilauge gefüllten Apparat transportiert. Dann wurde die Menge der in der Salpetersäure zurückgebliebenen salpetrigen Säure und die Menge der in die Kalilauge übergegangenen bestimmt und die erhaltenen Zahlenwerte summiert. Ist diese Summa gleich der ursprünglich zugesetzten Menge salpetriger Säure, so mufs, nach MONTEMARTINI, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Salpetersäure nur  $\text{NO}_2$  gebildet sein, denn wenn  $\text{HNO}_2$  gebildet wäre, so würde sich diese nach der Gleichung:



spalten, und das gebildete Stickoxyd würde aus dem Apparat entweichen, da infolge der Abwesenheit von Luft keine Möglichkeit einer Oxydation vorliegt; die oben genannte Summa würde in diesem Falle kleiner sein.

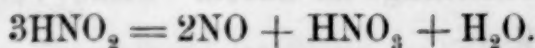
Vergleicht man nun die Zahlenwerte MONTEMARTINIS, so ergibt sich, dafs von einer solchen „Gleichheit“ eigentlich nicht die Rede sein kann. Die Differenzen betragen mitunter 3.2%. Diese Thatsache erklärt sich aber ganz einfach dadurch, dafs  $\text{KOH}$  in diesem Falle überhaupt kein zweckmäfsiges Absorptionsmittel ist. Nach den Versuchen von LUNGE<sup>1</sup> findet eine teilweise Spaltung der

<sup>1</sup> *Dingl. Journ.*, **233**, 240.

Nitrite in alkalischer Lösung statt, wobei NO entwickelt wird und aus den Absorptionsapparaten entweicht.

Die Gleichheit der „Summa“ und der ursprünglich zugesetzten Menge salpetriger Säure beweist übrigens durchaus nicht, daß die Reaktion zwischen  $\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  einseitig verläuft, daß nur  $\text{NO}_2$  gebildet wird.

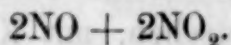
Zur Illustration des Gesagten will ich den für meine Behauptung ungünstigen Fall nehmen, nämlich, daß von einer gewissen Menge Salpetrigsäuremolekeln, welche zu einer Lösung von Salpetersäure zugesetzt wurden, weitaus die größte Menge als solche zunächst bestehen bleibt und nur ein kleiner Teil unter Mitwirkung der Salpetersäure in  $\text{NO}_2$  übergeht. Die gebildete salpetrige Säure spaltet sich dann nach MONTEMARTINI, wie oben angegeben, nach der Gleichung:



Außerdem haben wir



Aus der Lösung entweicht demnach



Die beiden Oxyde werden durch den Wasserstoffstrom in die Kalilauge, oder besser Schwefelsäure, geführt, und man bekommt eine Lösung von 4 Molekeln Kaliumnitrit resp. Nitrosylschwefelsäure, d. h. ebensoviel, als ursprünglich hinzugesetzt wurde. Werden im Verhältnis mehr Molekeln  $\text{NO}_2$  gebildet, so bildet sich in der Kalilauge auch etwas Nitrat, Stickoxyd aber kann noch weniger als bei dem von mir gewählten Beispiel entweichen. Einzig im Falle, daß auf eine Molekel Untersalpetersäure vier Molekeln salpetrige Säure gebildet werden, ist ein Verlust an Stickoxyd notwendig.

Damit glaube ich zur Genüge dargethan zu haben, daß die Grundlage der Schlüsse MONTEMARTINIS, die sich auf das Verhalten der salpetrigen Säure zur Salpetersäure beziehen, vollkommen illusorisch ist. Inwiefern diese Bemerkungen andere von MONTEMARTINI gezogenen Schlüsse tangieren, überlasse ich ihm gern selbst klar zu stellen.

Zürich. *Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.*



## Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride.

Von

A. PICCINI.<sup>1</sup>

II. Mitteilung.<sup>2</sup>

Fluoxyperwolframsaures Kalium,  $\text{WO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Das normale Kaliumwolframoxxyfluorid stellte ich dar, indem ich von wolframsaurem Kalium  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  ausging und das erhaltene Produkt mehrmals aus mit Fluorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser umkrystallisierte. In dieser Weise wurden schöne, farblose Blättchen, die beim Glühen einen Rückstand von 83.9% gaben (berechnet für  $\text{WO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O} = 84.0$ ), erhalten. Durch Lösung dieses Fluorsalzes in heißem Wasserstoffsuperoxyd entstand eine Flüssigkeit mit einem schwachen Stich ins Gelbliche, aus der sich beim Abkühlen feine Blättchen abschieden, die ein der ursprünglichen Substanz ähnliches Aussehen zeigten, von der sie sich jedoch dadurch unterschieden, daß sie, mit Wasser gewaschen und zwischen Papier getrocknet, energisch Kaliumpermanganat unter Entwicklung von Sauerstoff reduzierten. Da diese neue Substanz nicht vollständig weiß oder farblos war, so reinigte man dieselbe in der Weise, daß man sie aus stark verdünnter Fluorwasserstoffsäure, welcher etwas Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt war, umkrystallisierte. Aus konzentrierter Fluorwasserstoffsäure krystallisierte sie in weniger feinen Blättchen, aber es glückte mir nie, sie in einer Form zu erhalten, die eine goniometrische Bestimmung ermöglicht hätte. Aus einigen approximativen Messungen und dem ganzen Aussehen der Krystalle schließt Professor BUCCA, daß diese Verbindung isomorph sein könnte mit dem fluoxypermolybdänsauren Kalium, also auch mit dem normalen Kaliumwolframoxxyfluorid. Die Krystalle sind unveränderlich an der Luft; sie lösen sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser und geben damit eine farblose, ziemlich beständige Lösung. Die qualitative Analyse ergibt die Gegenwart von Wolfram, Kalium, Fluor, Wasser und Sauerstoff in dem Zustande, in welchem er sich im

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von E. BAMBERGER.

<sup>2</sup> Die I. Mitteilung erschien *Diese Zeitschr.* 1, 51.



Wasserstoffsperoxyd findet. Auf  $100^{\circ}$  erhitzt, giebt das Salz Wasserdampf von neutraler Reaktion ab; bei weiterem Erhitzen (über  $150^{\circ}$ ) beginnt Sauerstoff frei zu werden, und nach längerem Glühen bei Luftzutritt hinterbleibt ein Rückstand von neutralem wolframsauren Kalium. Die quantitative Analyse wurde nach denselben Methoden ausgeführt, die für das fluoxypermolybdänsaure Kalium in Anwendung gekommen waren. Bei der Analyse II wurde die Wolframsäure gewogen, nachdem sie durch Merkuronitrat getrennt war.

- I. 1.2526 g verloren bei  $100^{\circ}$  0.0548 g und gaben einen Glührückstand von 1.0051 g.
- II. 1.2681 g verloren bei  $100^{\circ}$  0.0580 g und gaben einen Glührückstand von 1.0265 g, der 0.7232 g  $WO_3$  enthielt. (Die Substanz war aus konzentrierter Fluorwasserstoffsäure umkrystallisiert worden.)
- III. 0.4861 g reduzierten 23 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalpermanganatlösung.
- IV. 0.9515 g entwickelten im trockenen Vakuum 30.8 ccm Sauerstoff bei  $23^{\circ}$  und 705 mm Druck und ließen einen Rückstand von 0.8720.
- V. Auf 0.2231 g wurden 15 ccm  $\frac{1}{20}$  Normalkalilauge verwendet.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende Formel:

		I	II	III	IV.	V	Im Mittel
W = 184	45.54	—	45.22	—	—	—	45.22
O <sub>2</sub> = 32	7.92	—	—	—	—	—	—
O = 16	3.96	—	—	3.78	3.82	—	3.80
Fl <sub>4</sub> = 76	18.83	—	—	—	—	19.15	19.15
K <sub>2</sub> = 78	19.30	—	—	—	—	—	4.47
H <sub>2</sub> O = 19	4.45	4.37	4.57	—	—	—	—
<hr/>							
$WO_3Fl_3 \cdot 2KFH_2O = 404$							
K <sub>2</sub> O.WO <sub>3</sub> % = 80.68		80.24	80.94	—	—	—	80.59

#### Fluoxyperniobsaures Kalium, $NbO_2Fl_3 \cdot 2KFl \cdot H_2O$ .

Das normale Kaliumnioboxyfluorid bereitete ich, indem ich als Ausgangspunkt ein kleines Pröbchen Niobsäure benutzte, die ich mir selbst vor vielen Jahren dargestellt hatte. Sie enthielt nur geringe Spuren von Tantalsäure, die ich nach der klassischen Methode von MARIIGNAC entfernte. Das von mir dargestellte Kaliumnioboxyfluorid krystallisierte in schönen, fettig anzufühlenden Blättchen und gab, mit Ammoniak ausgefällt, eine Gewichtsmenge Niobsäure, welche einem Gehalte von 44.7% entsprach (berechnet für  $NbOFl_3 \cdot 2KFl \cdot H_2O = 44.5$ ).

Wasserstoffsuperoxyd löst es in der Kälte in ganz geringer Menge, reichlich in der Wärme. Die Lösung zeigt einen Stich ins Gelbliche, und beim Erkalten scheiden sich in großer Menge feine, fett anzufühlende, weiße Blättchen mit einer schwachgelben Nuance aus, die weniger löslich scheinen, als die normale Verbindung. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasserstoffsuperoxyd wurden sie vollständig weiß. Auch aus reinem Wasser kann man sie krystallisieren lassen: die Zersetzung der wässrigen Lösung geht nicht allzurasch vor sich. Zwischen Filtrierpapier getrocknet, bleiben sie an der Luft unverändert; ich habe wenigstens konstatieren können, daß in 20 Tagen keine bemerkbare Gewichtsveränderung eingetreten war. Auf 100° erhitzt, verlieren sie Wasser und über 150° auch Sauerstoff; die Lösung in verdünnter Schwefelsäure reduziert energisch Permanganatlösung unter Entwicklung von Sauerstoff. So zeigt sich also deutlich, daß die Substanz aktiven Sauerstoff enthält, während man nach den üblichen Methoden ohne Schwierigkeit die Anwesenheit von Niob, Kalium und Fluor nachweisen kann. Die quantitative Analyse wurde nach den oben beschriebenen Methoden ausgeführt: das Kalium wurde vom Niob zunächst durch Ammoniak getrennt und dann als  $K_2SO_4$  gewogen. Es empfiehlt sich, bevor man das Ammoniak in die Lösung der Verbindung gießt, dieselbe mit schwefliger Säure zu reduzieren und den Überschufs an letzterer dann wieder zu verjagen.

- I. 0.8463 g verloren bei 100° 0.0474 g und hinterließen beim Glühen 0.6058 g Rückstand.
- II. 0.7043 g gaben 0.2958 g Niobsäureanhydrid und 0.3982 g schwefelsaures Kalium.
- III. 0.5148 g gaben 21.5 ccm Sauerstoff bei 23° und 645 mm Druck.
- IV. Auf 0.2520 g kamen 13.4 ccm  $1/20$  Normalkalilauge zur Verwendung.

Diesen Zahlen entspricht folgende Formel:

		I	II	III	IV
Nb = 94	29.66	—	29.49	—	—
O <sub>2</sub> = 16	5.05	—	—	—	—
O = 16	5.05	—	—	4.57	—
Fl <sub>5</sub> = 95	29.97	—	—	—	3.03
K <sub>2</sub> = 78	24.60	—	25.34	—	—
H <sub>2</sub> O = 18	5.67	5.60	—	—	—
<hr/> NbO <sub>2</sub> Fl <sub>5</sub> .2KFl.H <sub>2</sub> O = 317		100.00			
K <sub>2</sub> O. $1/2$ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % = 71.89		71.58	—	—	—



Fluoxypertantalsaures Kalium,  $\text{TaO}_2\text{F}_3 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Ich reinigte Tantalsäure nach der von MARIGNAC angegebenen Methode und stellte zunächst das normale Kaliumtantalfuorid dar, das ich sorgfältig zweimal aus schwach mit Fluorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser umkrystallisierte. Das Präparat, in wohlausgebildeten Nadeln krystallisierend, sah sehr hübsch aus und ergab bei der Analyse 46,13 % Tantal (berechnet für  $\text{TaFl}_5 \cdot 2\text{KFl} = 46.33$ ). Es wurde unter Erwärmen in 4% Wasserstoffsuperoxyd gelöst, das mit Fluorwasserstoffsäure schwach angesäuert war und beim Erkalten entstand ein schönes, in Blättchen krystallisierendes Salz, das sich aus Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von wenig Fluorwasserstoffsäure umkrystallisieren liefs. In reinem Zustande gleicht dieses neue Oxyfluorid dem Kaliumwolframoxyfluorid; es löst sich vollständig in reinem Wasser und noch leichter als das normale fluotantalsaure Salz; mit konzentrierter Fluorwasserstoffsäure zersetzt es sich und giebt  $\text{TaFl}_5 \cdot 2\text{KFl}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sowohl die fluorwasserstoffsäure Lösung, als die wässerige, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung reduzieren übermangansaures Kalium unter Entwicklung von Sauerstoff. Bei 100° läfst es Wasser entweichen und entwickelt bei höherer Temperatur Sauerstoff unter Hinterlassung eines Rückstandes, der sich nicht vollständig in reinem Wasser löst, dagegen auch in verdünnter Fluorwasserstoffsäure löslich ist.

Bei der quantitativen Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 0.9932 g Substanz verloren bei 100° 0.0431 g und gaben 0.5365 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .
- II. 0.7076 g Substanz verloren bei 100° 0.0269 g und entwickelten im Vakuum 23.8 ccm Gas bei 26.8° und 657 mm Druck. Aus dem Rückstand wurden 0.387 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und 0.2988 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erhalten.
- III. Auf 0.2524 g worden 21.1 ccm  $\frac{1}{20}$  Normalammoniaklösung verwendet.

Aus diesen Daten folgt:

		I	II	III
Ta = 182	44.94	44.28	44.82	—
O = 16	3.95	—	3.78	—
O = 16	3.95	—	—	—
$\text{Fl}_5 = 95$	23.46	—	—	23.82
$\text{K}_2 = 78$	19.26	—	18.83	—
$\text{H}_2\text{O} = 18$	4.44	4.34	4.25	—
$\text{TaO}_2\text{F}_3 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O} = 405$	100.00			
$\text{TaOFl}_3 \cdot 2\text{KFl} =$	91.61 %	—	91.83	—

Roma, R. Universita, Istituto chimico.



## Weiteres über Molybdänoxyfluorid<sup>1</sup> und über die Nicht-Existenz des Kupferfluorürs.

Von

FRANCESCO MAURO.<sup>2</sup>

### Fluoxymolybdänsaures Kupfer und Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid.

In Fluoride und Oxyfluoride tritt das Kupfer mit der Form  $\text{CuX}_2$  ein und man kennt meines Wissens zur Stunde noch keine Verbindung des Fluors mit Sicherheit, in welcher das Kupfer in der Form  $\text{CuX}$  vorhanden wäre. Man weiß bis jetzt, daß das Kupfer normale Fluorsalze liefern kann mit 4 oder 6 Molekülen Krystallwasser. Jene mit 4 Molekülen bilden monokline Krystalle und sind alle untereinander isomorph.

In der Absicht nun, einerseits unsere Kenntnisse über das chemische Verhalten des Molybdäns zu erweitern und andererseits immer deutlicher jenen Parallelismus klarzulegen, wie er von mir in der ersten Mitteilung<sup>3</sup> zwischen Fluoxymolybdaten, oder Molybdändioxydifluoriden, und Molybdänoxytrifluoriden nachgewiesen wurde, hielt ich es für angezeigt, die beiden analogen Kupferverbindungen darzustellen, die ich im Folgenden zunächst beschreiben will.

#### Fluoxymolybdänsaures Kupfer, $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot \text{CuF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

DELAFONTAINE, der sich vor mir mit den Molybdänoxyfluoriden beschäftigte, erwähnt in seiner Abhandlung<sup>4</sup> das fluoxymolybdänsaure Kupfer, ohne es zu beschreiben, noch zu analysieren und daraus seine chemische Formel abzuleiten.

Ich stellte mir dieses Oxyfluorid dar, indem ich in Fluorwasserstoffsäure ein Molekül Molybdäntrioxyd und ein Molekül Kupferoxyd löste. Die filtrierte Lösung wurde bei mäßiger Wärme konzentriert und in einem Bleiexsiccator über Schwefelsäure sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen setzten sich himmelblaue Krystalle ab, die sich reiner und besser ausgebildet dadurch erhalten ließen, daß

<sup>1</sup> Siehe die Mitteilung I in *Atti della R. Accad. dei Lincei. Memorie della Cl. di scienze fis., mat. e nat.* 5, (1889), 398—409.

<sup>2</sup> Ins Deutsche übertragen von E. BAMBERGER.

<sup>3</sup> l. c.

<sup>4</sup> *Arch. des sciences phys. et nat. de Genève.* 30, (1867).

man sie in verdünnter Fluorwasserstoffsäure auflöste und successive krystallisieren liefs.

Das fluoxymolybdänsaure Kupfer bildet hexagonale Blättchen, von denen häufig zwei parallele Seiten beträchtlichere Längenausdehnung besitzen. Sie sind durchscheinend, und ihre himmelblaue Farbe besitzt einige Ähnlichkeit mit der des Kupfersulfats. Die krystallographische Untersuchung dieser Substanz wurde von Herrn Professor EUGENIO SCACCHI ausgeführt; die von ihm erhaltenen Resultate sind folgende:<sup>1</sup>

Krystallsystem: Monoklin;  $a : b : c = 1.4828 : 1 : 1.0987$ ;  $\beta = 85^{\circ}9'$ ;

Beobachtete Formen: (010), (001), (120), (111), (211), (21 $\bar{1}$ ). Hauptwinkel:  
 $010 : 111 = 49^{\circ}46'$ ;  $010 : 211 = 59^{\circ}14'$ ;  $010 : 120 = 18^{\circ}26'$ ;  
 $010 : 21\bar{1} = 57^{\circ}28'$ ;  $001 : 111 = 50^{\circ}50\frac{1}{2}'$ ;  $001 : 211 = 58^{\circ}40'$ ;  $001 : 21\bar{1} = 64^{\circ}36\frac{1}{2}'$ ;  
 $211 : 21\bar{1} = 61^{\circ}13'$ ;  $21\bar{1} : 211 = 65^{\circ}2'$ ;  $111 : 211 = 66^{\circ}48'$ ;  $111 : 120 = 39^{\circ}47'$ ;  
 $211 : 111 = 72^{\circ}55'$ ;  $211 : 21\bar{1} = 56^{\circ}51'$ ;  $120 : 211 = 43^{\circ}16'$ .

Diese Krystalle verändern sich, trockener Luft ausgesetzt, durchaus nicht, während sie an freier Luft Wasser aufnehmen und sich in eine teigige Masse verwandeln, die allmählich wieder trocken wird und zuletzt ein blaues amorphes Pulver bildet. Die wässerigen Lösungen dieser Verbindung verhalten sich wie die der übrigen Fluoride und Oxyfluoride, d. h. beim Erhitzen und Konzentrieren entwickeln sie Fluorwasserstoffsäure, indem das Fluor durch Sauerstoff ersetzt wird. Ich bin überzeugt, daß man auf diese Weise Verbindungen erhalten kann, von welchen einige schon bekannt sein mögen, und die wir uns zusammengesetzt denken können aus Säureanhydriden und Metallfluoriden.

Beim Erhitzen auf  $115^{\circ}$  tritt Gewichtsverlust ein, und es verändert sich die Farbe, die nun hellgrün wird. Bei weiterem Erhitzen auf  $130^{\circ}$  beginnt Fluorwasserstoffsäure sich zu entwickeln.

Um die Zusammensetzung dieses Salzes zu ermitteln, bestimmte ich das Molybdän als  $\text{MoO}_3$ , nachdem ich das Kupfer auf elektrolytischem Wege abgeschieden und gewogen hatte. Das Fluor bestimmte ich nach der von mir<sup>2</sup> etwas modifizierten Methode PENFIELDS.<sup>3</sup> Der Wassergehalt wurde nach dem in der ersten Abhandlung (l. c. 404) beschriebenen Verfahren ermittelt, indem nämlich die Substanz mit vollständig trockenem Natriumcarbonat

<sup>1</sup> Siehe *Atti della R. Accad. delle scienze fis. et. math. di Napoli, Memorie*, 4, [2a], 4, (1890).

<sup>2</sup> Siehe *Atti della R. Accad. dei Lincei. Memorie della Classe di sc. fis. math. e nat.* 4, (1888), 481.

<sup>3</sup> *Chem. News.* 49, 179.



im trockenen Luftstrom erhitzt wurde und die entweichenden Dämpfe in U-förmig gebogenen Röhren, die mit schwefelsäuregetränkten Bimssteinstücken gefüllt waren, aufgefangen wurden. Auch bestimmte ich Kupfer und Molybdän annähernd dadurch, daß ich das Kupferfluoxymolybdat bei gelinder Hitze langsam glühte.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Kupfer und Molybdän.

I. 0.4576 g Substanz gaben bei elektrolytischer Zersetzung 0.0846 g Kupfer und 0.1908 g  $\text{MoO}_3$ .

II. 0.7112 g Substanz gaben 0.1352 g Kupfer und 0.3078 g  $\text{MoO}_3$ .

Fluor.

III. 0.3440 g Substanz erforderten 13.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniaklösung.

IV. 0.5822 „ „ „ 21.5 „ „ „

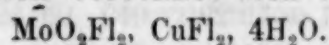
Wasser.

V. 0.3130 g Substanz ergaben 0.0718 g Wasser.

$\text{CuMoO}_4$ .

IV. 0.6306 g Substanz gaben einen Glührückstand  $\text{CuMoO}_4$  von 0.4140 g.

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Formel:



		Berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Durchschnitt
Mo	96	28.29	27.80	28.86	—	—	—	28.22	28.29
2O	32	9.43	—	—	—	—	—	—	—
4Fl	76	22.40	—	—	22.20	21.05	—	—	21.63
Cu	63.3	18.66	18.49	19.01	—	—	—	18.61	18.70
4H <sub>2</sub> O	72	21.22	—	—	—	—	22.94	—	22.94

$$\text{MoO}_2\text{Fl}_2, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O} = \frac{339.3}{100.00}$$

Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid,  $\text{MoOFl}_3 \cdot \text{CuFl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Um diese Verbindung herzustellen, liefs ich in der Hitze und in einer Kohlensäureatmosphäre Kupferoxydul auf eine Lösung von Molybdäntrioxyd in Fluorwasserstoffsäure, die zuvor durch einen elektrischen Strom reduziert worden war, einwirken; hierbei kam dieselbe Methode in Anwendung, nach welcher ich schon die Molybdänoxytrifluoridverbindungen des Fluor-Kaliums und -Ammoniums dargestellt habe. Es schied sich metallisches Kupfer ab. Die filtrierte Lösung wurde in einem bleiernen Exsiccator über Schwefelsäure und in einer Kohlensäureatmosphäre sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit setzten sich rote Krystalle von metallischem Glanze ab von offenbar oktaedrischer Gestalt, welche einer neuen Substanz angehörten, die ich später untersuchen werde. Zugleich bildeten sich blaue Krystalle, ähnlich jenen des fluoxymolybdänsauren Kupfers, sich von ihnen

<sup>1</sup> *Atti. d. R. Accad. d. Lincei* (1888) 400.



aber dadurch unterscheidend, daß sie, wie alle Molybdänoxytrifluoride, reduzierend wirkten. Kupferoxydul verwendete ich zur Darstellung dieser Verbindung statt des Kupferoxydes, weil ich gleichzeitig das Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorür erhalten wollte, das sich im letzteren Falle nicht bildet, weil Fluorwasserstoffsäure bei Einwirkung auf Kupferoxydul Kupferfluorid und Kupfer giebt, nicht aber Kupferfluorür, wie manche Autoren auf Grund der Angaben von BERZELIUS berichten. (Dies will ich später entwickeln.) Es ist deshalb leichter, das Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid in der Weise herzustellen, daß man einer Lösung von Molybdäntrioxyd in Fluorwasserstoffsäure, die zuvor durch den elektrischen Strom reduziert wurde, Kupferoxyd oder Kupferfluorid zusetzt.

Herr Professor E. SCACCHI untersuchte die Krystalle des Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorids und kam zu folgenden Resultaten:<sup>1</sup>

Krystallsystem : Monoklin;  $a : b : c = 1.4745 : 1 : 1.0929$ ,  $\beta = 85^{\circ}43'$ . Beobachtete Formen: (010), (001), (120), (111), (211), ( $\bar{2}\bar{1}\bar{1}$ ). Hauptwinkel:  $010 : 111 = 49^{\circ}46'$ ;  $010 : 211 = 59^{\circ}29'$ ;  $010 : 120 = 18^{\circ}47'$ ;  $010 : \bar{2}\bar{1}\bar{1} = 57^{\circ}43'$ ;  $001 : 211 = 64^{\circ}10'$ ;  $211 : \bar{2}\bar{1}\bar{1} = 61^{\circ}2'$ ;  $\bar{2}\bar{1}\bar{1} : 211 = 64^{\circ}34'$ ;  $111 : 120 = 39^{\circ}54'$ ;  $211 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 72^{\circ}42'$ ;  $211 : \bar{2}\bar{1}\bar{1} = 57^{\circ}00'$ ;  $120 : 211 = 43^{\circ}18'$ .

Diese Krystalle sind an Gestalt und Farbe denen des vorhergehenden Salzes ganz gleich. Der Luft ausgesetzt, zerfließen sie und scheiden Kupfer ab. Von Wasser werden sie unter Ausscheidung von metallischem Kupfer zersetzt. Sie lösen sich in Fluorwasserstoffsäure, und aus der fluorwasserstoffsäuren Lösung setzen sich beim Eindampfen Krystalle derselben Verbindung ab. Auf  $100^{\circ}$  erhitzt, erleiden sie keinen Gewichtsverlust.

Die Analyse wurde nach denselben Methoden ausgeführt, die auch für die Untersuchung der Zusammensetzung des Kupferfluoxymolybdates in Anwendung gekommen waren.

Die Ergebnisse waren folgende:

	Fluor:
I. 0.4218 g Substanz	erforderten 18.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniaklösung.
II. 0.3160 " " "	14.0 " " "
	CuMoO <sub>4</sub> .
III. 0.4084 g Substanz	gaben beim Glühen 0.2670 g CuMoO <sub>4</sub> .
IV. 0.6502 " " "	" " " 0.4250 " " "

Diese Zahlen führen zu folgender Formel für das Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid:

<sup>1</sup> Siehe oben erwähnte Abhandlung.

MoOF<sub>3</sub>, CuFl<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O.

		Berechnet	Gefunden				Durchschnitt
			I.	II.	III.	IV.	
Mo	96	28.05	—	—	28.11	28.10	28.10
O	16	4.68	—	—	—	—	—
5Fl	95	27.75	25.00	25.25	—	—	25.13
Cu	63.3	18.49	—	—	18.53	18.53	18.53
4H <sub>2</sub> O	72	21.03	—	—	—	—	—
MoOF <sub>3</sub> , CuFl <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O = 342.3 100.00							

Die bei den zwei Bestimmungen des Fluorgehaltes erhaltenen Resultate sind nicht zuverlässig, weil die der Analyse unterworfenene Substanz infolge des Isomorphismus, der zwischen ihr und dem fluoxymolybdänsauren Kupfer besteht, mit diesem Salze zusammen krystallisiert, das immer in größerer oder geringerer Menge in Lösung bleibt; es gelang mir mit den zu Gebote stehenden Mitteln nicht, durch den elektrischen Strom die in Fluorwasserstoff gelöste Verbindung von der Form MoX<sub>6</sub> vollständig in die Verbindung von der Form MoX<sub>5</sub> überzuführen.

Unterzieht man die von Prof. E. SCACCHI an den Krystallen der beiden neuen Verbindungen ausgeführten Messungen einer vergleichenden Betrachtung, so ergibt sich der vollkommenste Isomorphismus, wie er aus folgender Zusammenstellung ersichtlich wird.

Winkel	Fluoxymolybdänsaures Kupfer MoO <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub> , CuFl <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O		Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid MoOF <sub>3</sub> , CuFl <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	
	Berechnet	Gemessen (Durchschnitt)	Berechnet	Gemessen (Durchschnitt)
010 : 111	—	49° 46'	49° 46'	50° 01'
211 : 2 $\bar{1}$ 1	61° 03'	61 13	61 02	61 08
010 : 211	59 28	59 14	—	59 29
010 : 120	18 42	18 26	18 47	18 23
2 $\bar{1}$ 1 : 2 $\bar{1}$ 1	65 04	65 02	64 34	64 31
010 : 2 $\bar{1}$ 1	—	57 28	—	57 43
211 : 1 $\bar{1}$ 1	72 41	72 55	72 42	72 56
001 : 2 $\bar{1}$ 1	64 33	64 36½	64 10	65 00
211 : 2 $\bar{1}$ 1	56 55	56 51	—	57 00
111 : 120	39 50	39 47	39 54	39 44½
120 : 2 $\bar{1}$ 1	43 10	43 16	43 18	43 27
a : b : c	1.4828 : 1 : 1.0987		1.4745 : 1 : 1.0929	
	$\beta = 85^\circ 09'$		$\beta = 85^\circ 43'$	



Werfen wir einen Blick auf obige Tabelle, so ersehen wir daraus die bemerkenswerte Thatsache, wie auch bei den Kupferverbindungen sich die Erscheinung wiederholt, daß die Substitution eines Atoms Fluor für Sauerstoff den Bau des Krystalles nicht beeinflusst, während die Moleküle der beiden Verbindungen verschiedene Eigenschaften zeigen.

MARIGNAC untersuchte folgende Fluoride und Oxyfluoride, die nur im monoklinen System krystallisieren und unter sich und mit den eben beschriebenen beiden neuen Salzen isomorph sind:

Zinnfluorid-Kupferfluorid<sup>1</sup>:  $\text{SnFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$   
 Titanfluorid-Kupferfluorid<sup>1</sup>:  $\text{TiFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$   
 Siliciumfluorid-Kupferfluorid<sup>1</sup>:  $\text{SiFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$   
 Wolframoxydifluorid-Kupferfluorid<sup>2</sup>:  $\text{WO}_2\text{Fl}_2, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$   
 Nioboxytrifluorid-Kupferfluorid<sup>3</sup>:  $\text{NbOFl}_3, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ,

wie aus den krystallographischen Befunden hervorgeht, die SCACCHI in der erwähnten Abhandlung veröffentlichte:

$\text{MoO}_2\text{Fl}_2, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$a : b : c = 1.4828 : 1 : 1.0987; \beta = 85^\circ 09'$
$\text{MoOFl}_3, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$a : b : c = 1.4745 : 1 : 1.0929; \beta = 85^\circ 43'$
$\text{WO}_2\text{Fl}_2, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$a : b : c = 1.2076 : 1 : 1.0489; \beta = 83^\circ 19'$
$\text{NbOFl}_3, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$a : b : c = 1.2057 : 1 : 1.0472; \beta = 83^\circ 08'$
$\text{SnFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$a : b : c = 1.1858 : 1 : 1.0423; \beta = 82^\circ 32'$
$\text{TiFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$a : b : c = 1.1800 : 1 : 1.0385; \beta = 82^\circ 02'$
$\text{SiFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$a : b : c = 1.1597 : 1 : 1.0527; \beta = 83^\circ 14'$

### Kupferfluorür.

BERZELIUS war der erste, welcher ein Kupferfluorür erwähnt.<sup>4</sup> Er berichtet, er habe es erhalten, als er Kupferoxydul zu einem Überschufs von Fluorwasserstoffsäure fügte, und beschreibt die Verbindung folgendermaßen: „Es ist eine Substanz von roter Farbe, unlöslich in Wasser, Alkohol und Fluorwasserstoffsäure; beim Schmelzen nimmt es schwarze Farbe an und wird beim Abkühlen scharlachrot. In trockenem Zustande verändert sich das Kupferfluorür nicht, an feuchter Luft verwandelt es sich in Kupferoxyfluorid. Es löst sich in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure; die Lösung ist schwarz, und bei Zusatz von Wasser fällt ein weißes Pulver aus, das nach meiner Ansicht Kupferchlorür ist; später wird es rot.“ (Ich habe diese Farbenveränderung nie beobachten können.)

<sup>1</sup> *Ann. d. Min.* [5], **15**, (1859), 264 ff.

<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3], **69**, (1863), 77.

<sup>3</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3], **8**, (1866), 43.

<sup>4</sup> *Pogg. Ann.* **1**, 28.



Nach BERZELIUS hat sich meines Wissens niemand mehr mit der Sache beschäftigt, und so ist es zu erklären, daß die von ihm gegebene Beschreibung in allen chemischen Werken Aufnahme fand.

Ich machte mich an die Darstellung des Kupferfluorürs, weil ich das Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorür erhalten wollte, um Beziehungen zu anderen analogen, bekannten Verbindungen festzustellen, und dabei wurde ich gewahr, daß Lösungen von Fluorwasserstoffsäure auf Kupferoxydul so wirken, wie die Lösungen der nichtoxydierenden Sauerstoffsäuren, indem sie nämlich Kupferoxydsalz und Kupfer geben.

Ich will in Kürze anführen, welche Wege ich einschlug, um Kupferfluorür zu erhalten, ohne jedoch zu irgend einem positiven Resultate zu kommen.

I. In eine heiße Lösung von Fluorwasserstoffsäure gab ich eine bestimmte Menge Kupferoxydul, wobei ich in einer Kohlensäureatmosphäre operierte. Die Flüssigkeit färbte sich sofort stark bläulichgrün; hierbei fiel ein rotes Pulver zu Boden, das, außer im Kontakt mit der Luft, in Chlorwasserstoffsäure unlöslich war. Dieses Pulver zeigte alle Eigenschaften des metallischen Kupfers.

II. Ich versuchte dann, das Kupferfluorür dadurch zu erhalten, daß ich ganz genau der Vorschrift BERZELIUS' folgte, d. h., indem ich das Kupferoxydul zu Fluorwasserstoffsäure fügte, die sich in einem Platintiegel befand. Es trat allerdings eine Reaktion ein, und zwar sofort: der Tiegel erwärmte sich merklich und die Flüssigkeit nahm eine intensiv bläulichgrüne Färbung an. Auf dem Boden des Tiegels sammelte sich eine rote Substanz an, die ich mit (90%) Alkohol wusch und unter Druck zwischen Filtrierpapier trocknete. An der Luft wurde sie braun. Mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, löste sie sich nicht, veränderte aber ihre Farbe und wurde kupferrot. Die angestellte Untersuchung ergab, daß die Substanz unreines Kupfer war.

Um den Verlauf der Reaktion durch analytische Thatfachen festzustellen, gab ich 1.7596 g trockenes Kupferoxydul in die Fluorwasserstoffsäure. Nach dem Umrühren filtrierte ich und wusch die rote Substanz, welche ungelöst zurückblieb, mehrmals mit Fluorwasserstoffsäure, dann mit verdünntem Alkohol und endlich mit 96% Alkohol; hierauf trocknete ich sie bei 150° und wog. Es waren 0.7540 g, entsprechend 42.85%. Die ganze Menge der erhaltenen roten Substanz (0.7540 g) wurde mit Schwefelsäure befeuchtet, was zunächst die Bildung von etwas Fluorwasserstoffsäure veranlasste,

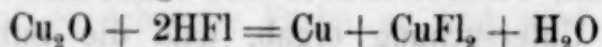
und dann beim Erhitzen die Entwicklung reichlicher Mengen von schwefliger Säure zur Folge hatte. Die Menge wasserfreien Kupfersulfates, welche so erhalten wurde, betrug nach dem Erwärmen auf ca.  $210^{\circ}$  (um alle überschüssige Schwefelsäure zu verjagen) 1.7574 g, woraus sich 0.6983 g metallisches Kupfer berechnen, also 92.61 %.

Um die Reinheit des erhaltenen Kupfersulfates nachzuweisen, löste ich es in 100 ccm Wasser und nahm von dieser Lösung 25 ccm, um das Kupfer nach der elektrolytischen Methode zu bestimmen, und weitere 25 ccm zur Bestimmung nach der Methode VOLHARDS. Auf elektrolytischem Wege erhielt ich 93.96 % Kupfer, nach der VOLHARDSchen Methode 92.88 %.

Aus diesen Thatsachen läßt sich der Schluß ziehen, daß die rote Substanz, welche sich durch die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Kupferoxydul bildet, metallisches Kupfer ist, das geringe Mengen von Kupferfluorid und Kupferoxyd als Verunreinigungen enthält.

Es ist auch nicht im entferntesten daran zu denken, daß diese rote Substanz Kupferfluorür ( $\text{CuFl}$ ) sei oder enthalte, welches bei der Analyse 76.91 % Kupfer ergeben müßte, nie aber 92.95 % (im Durchschnitt).

Um ein reines Präparat zu erhalten, modifizierte ich die von BERZELIUS gegebene Darstellungsmethode in folgender Weise. Zu einer bestimmten Menge Kupferoxyduls fügte ich Fluorwasserstoffsäure und erwärmte. Der erhaltene rote Rückstand wurde wiederholt in der Wärme mit Fluorwasserstoffsäure gewaschen, zuletzt mit heißem Wasser abgespült und nach dem Trocknen gewogen. Die Resultate waren folgende: 2.1624 g Kupferoxydul gaben 0.7970 g rote Substanz, entsprechend 36.85 %, während, wenn die Reaktion genau nach der Gleichung



verlaufen wäre, eine theoretische Ausbeute von 43.3 % zu erwarten war.

Diese Differenz zwischen der theoretischen und der praktischen Ausbeute ist zum Teil auf Rechnung des Kupferoxyduls zu setzen, das nicht vollkommen rein war, zum Teil der Einwirkung der Luft und der Fluorwasserstoffsäure auf das feinverteilte Kupfer zuzuschreiben, welche doppelte Einwirkung die Bildung von Kupferfluorid zur Folge hat, das in die Flüssigkeit übergeht.

Den ganzen roten Niederschlag (0.7970 g) verwandelte ich in Sulfat, das bei  $220^{\circ}$  getrocknet und dann gewogen wurde. Ich



erhielt 1.9748 g  $\text{CuSO}_4$ , woraus sich 0.7847 g, also 98.46% Kupfer berechnen.

Auf Grund dieser Resultate läßt sich mit aller Sicherheit behaupten, daß das vermeintliche Kupferfluorür, welches BERZELIUS erhielt, nichts anderes war als mehr oder minder verunreinigtes Kupfer.

Ich erwähne ferner noch, daß die Flüssigkeit, welche das Kupferfluorid gelöst enthielt, nicht die geringsten reduzierenden Eigenschaften besaß, was ich mit Kaliumpermanganatlösung nachweisen konnte. Ich wollte mich von dieser Thatsache überzeugen, weil, wenn es ein Kupferfluorür gäbe, es wie das Silberfluorid weiß und löslich sein müßte, da bekanntlich die Verbindungen dieses Metalles sehr große Ähnlichkeit mit den analogen Kupferverbindungen besitzen.

Ich füge noch hinzu, daß das auf die oben beschriebene Weise erhaltene Kupfer nach seiner Umwandlung in Sulfat keine Spur Fluor enthielt.

III. Endlich versuchte ich auch, es aus zwei Kupferoxydulsalzen darzustellen, nämlich aus dem schwefligsauren Kupferoxydul-Ammonium und dem schwefligsauren Kupferoxydul, indem ich auf diese Salze Fluorwasserstoffsäure wirken ließ. Stets erhielt ich fein verteiltes metallisches Kupfer, das analysiert wurde. Bei einer Bestimmung erhielt ich folgendes Resultat: Rote Substanz (metallisches Kupfer) 1.3018 g gaben 3.1970 g Kupfersulfat, woraus sich 1.2704 g, also 97.59% berechnen lassen.

Zu erwähnen ist hier noch, daß bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die rote Substanz keine Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure stattfand.

#### Molybdänoxytrifluorid-Zinkfluorid, $\text{MoOF}_3 \cdot \text{ZnF}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich Molybdäntrioxyd in Fluorwasserstoffsäure und reduzierte die Lösung mittelst des elektrischen Stromes. Der so reduzierten Lösung fügte ich Zinkoxyd hinzu, und zwar eine Menge, welche dem Verhältnis  $\text{MoO}_3 : \text{ZnO}$  entsprach. Beim Einengen setzten sich blaue, durchscheinende, glasglänzende Krystalle ab, die an der Luft schnell zerflossen, wobei ihre Farbe himmelblau, dann preussisch-blau wurde, und zuletzt eine breiige Masse gaben. Prof. EUG. SCACCHI erhielt beim krystallographischen Studium dieses Salzes folgende Resultate:<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Oben erwähnte Abhandlung.



„Krystallsystem: rhomboedrisch. Winkel der rhomboedrischen Axen =  $112^{\circ}51'$ ; Verhältnis der hexagonalen Axen:  $a:c = 1:0.5136$ . Beobachtete Formen: (100), (101), ( $\bar{2}11$ ), ( $\bar{1}11$ ). Hauptwinkel  $100:010 = 52^{\circ}26'$ ;  $100:101 = 63^{\circ}47'$ . Krystalle in prismatischer oder rhomboedrischer Form. Die Flächen des hexagonalen Prismas sind gewöhnlich in der Weise entwickelt, daß der Durchschnitt des Prismas fast einem gleichseitigen Dreieck gleich ist.“

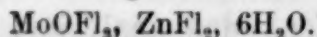
Ich habe diese Substanz nicht vollständig analysiert, weil das krystallographische Studium nicht den geringsten Zweifel über ihre chemische Zusammensetzung liefs und weil, wie aus dem folgenden ersichtlich, die Krystalle, welche sie liefert, isomorph sind mit fluoxymolybdänsaurem Zink und analogen Verbindungen. Ich bestimmte nur den Fluorgehalt und die Reduktionskraft der Verbindung.

Die Resultate waren folgende:

0.4068 g Substanz erforderten 18 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniakflüssigkeit, was einem Gehalt von 0.1026 g oder 25.28% Fluor entspricht.

Die Reduktionskraft wurde mit  $\frac{1}{100}$  Normal-Kaliumpermanganatlösung ermittelt, was zu folgendem Ergebnis führte: 0.8330 g Substanz entfärbten 169 ccm  $\frac{1}{100}$  Normalkaliumpermanganatlösung, entsprechend 0.0135 g oder 1.62% Sauerstoff (theoretisch 2.10%).

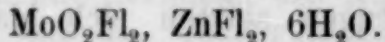
Die Bestimmung des Fluorgehaltes führt zur Formel:



		Berechnet	Gefunden
Mo	96	25.26	—
O	16	4.21	—
5F	95	25.00	25.28
Zn	65	17.11	—
6H <sub>2</sub> O	108	28.42	—
<hr/> MoOF <sub>3</sub> , ZnF <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O = 380		<hr/> 100.00	

Fluoxymolybdänsaures Zink dagegen verlangt 20.16% Fluor.

DELAFONTAINE<sup>1</sup> untersuchte das fluoxymolybdänsaure Zink und fand, daß seine Krystalle dem rhomboedrischen System angehören und feine hexagonale, von den Flächen des Rhomboeders begrenzte, durchscheinende, farblose Prismen bilden. Aus der von ihm ausgeführten Analyse dieser Verbindung folgte die Formel:



Unter den Fluoriden und Oxyfluoriden, welche dem Molybdänoxytrifluorid-Zinkfluorid analog zusammengesetzt sind, giebt es noch viele ebenfalls rhomboedrische und mit diesem isomorphe Salze, wie aus der nebenstehenden Tabelle ersichtlich ist:

<sup>1</sup> Oben erwähnte Abhandlung.

	Zn	Cd	Mg	Mn	Co	Ni	Cu
Fluosilikate . . . . .	52°44' a) f)	—	52°15' f)	51°40' b) f)	53°01' d) f)	52°26' a) f)	54°30' a) f)
Fluostannate . . . . .	52°52' a)	53° circa a)	53° a)	52°38' a)	—	52°30' a)	—
Chlorostannate . . . . .	—	—	52° e)	52°53' e)	52°10' e)	52°43' e)	—
Fluotitanate . . . . .	52°26' b)	—	52° a)	52°36' b)	—	—	—
Fluozirconate . . . . .	52°46' b)	—	—	—	—	52°50' b)	—
Fluoxyniobate . . . . .	52°54' c)	—	—	—	—	—	—
Molybdänoxytrifluorid-Metallfluorid	52°26'	—	—	—	—	—	—
Fluoxymolybdate . . . . .	52°40' g)	—	—	—	52°40' g)	52°40' g)	—

1 Die bei den Winkelwerten der resp. Salze stehenden Buchstaben beziehen sich auf folgende Originalabhandlungen:

- a) MARIIGNAC, *Ann. d. Mines*, [5], 15, (1859), 256—263.
- b) " *Ann. Chim. Phys.* [3], 60, (1860), 288—305.
- c) " " " [4], 8, (1866), 41.
- d) GRAILICH, *Krystall.-opt. Untersuch.*, (1858), 75.
- e) JÖRGENSEN, S. M., *Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [5], 6, (1865).
- f) TOPSÖE H. e CHRISTIANSEN, *Danske Vidensk. Selsk. Skr.*, [5], 9, 648; *Ann. Chim. Phys.* [5], 1, (1874), 25—29.
- g) DELAFONTAINE, M., *Arch. sc. phys. et nat.*, 30, (1867), 252.

Siehe Prof. E. SCACCHI, l. c.

Mitteilungen aus SCHMITT's Laboratorium zu Wiesbaden.  
**Beiträge zur Gewichtsanalyse der Schwefelsäure.**

Von  
M. RIPPER.  
I. Abhandlung.

Die Bestimmung der schwefelsauren Salze dürfte wohl eine der am meisten wiederkehrenden Arbeiten in den analytischen Laboratorien sein. Die Häufigkeit ihrer Bestimmung steht jedoch in keinem Verhältnis zu der Trefflichkeit und schnellen Ausführung der dazu verwandten Methoden, da es bei der geringen Anzahl von schwer löslichen und feuerbeständigen Verbindungen, welche bis heute von ihr bekannt sind, naturgemäfs nur einige wenige Methoden geben kann.

Stets wird die Schwefelsäure in ihren Salzen gewichtsanalytisch bestimmt werden müssen; denn die günstigen Umstände, in denen sie nach den bis jetzt ausgearbeiteten maßanalytischen Methoden gemessen werden kann, treffen leider selten zu; dadurch nimmt aber die Bestimmung notwendigerweise längere Zeit in Anspruch. Unter den gewichtsanalytischen Methoden ist aber wieder die Wahl keine grofse. Von den wenigen unlöslichen Verbindungen kann nur das schwefelsaure Baryum in Frage kommen, da die anderen schwerlöslichen Salze,  $\text{SrSO}_4$  und  $\text{PbSO}_4$  nur unter gewissen, nicht immer möglichen, Umständen genügend unlöslich sind.

Der Methode jedoch, welche die Schwefelsäure als schwefelsaures Baryum abscheidet, haften eine solche Reihe von Mängeln an, dafs die Bestimmung, soll sie Anspruch auf Genauigkeit haben, viel Vor- und Umsicht beansprucht. Es wird dadurch die Schwefelsäurebestimmung zu einer der difficilsten Arbeiten der analytischen Praxis, die trotzdem, wie ich weiter unten zeigen werde, nach den bisherigen Verfahren nicht einmal einen grofsen Grad an Genauigkeit erreichen läfst.

Abgesehen von der richtig bemessenen Menge zugesetzter Baryumchloridlösung, der schwierigen Filtration und des Auswaschens, ist es hauptsächlich die unangenehme Eigenschaft des schwefelsauren Baryums, Substanzen mitzureifsen, welche durch Auswaschen von demselben nicht trennbar sind und erst durch ein besonderes Reinigungsverfahren entfernt werden müssen.



Gerade dieses Reinigungsverfahren wird in den meisten Fällen zu einer grossen Fehlerquelle werden, wenn nicht besonders darauf Rücksicht genommen wird.

Es wird nämlich bei diesem erwähnten Verfahren durch die Behandlung mit Salzsäure das stets in gröfserer oder geringerer Menge bei der Veraschung durch Reduktion gebildete Schwefelbaryum zersetzt und dadurch unter Umständen ein beträchtlicher Verlust bewirkt.

Aufmerksam auf diese konstante Fehlerquelle wurde ich bei der kritischen Prüfung der vorhandenen Methoden zur Bestimmung der schwefligen Säure im Weine, deren Resultat demnächst im Zusammenhange mit weiteren Arbeiten aus dem Gebiete önologischer Forschungen von meinem Chef, Herrn Direktor Dr. SCHMITT, veröffentlicht werden.

R. FRESSENIUS<sup>1</sup> gebührt das Verdienst, zuerst ausführlich darauf hingewiesen zu haben, dafs die Resultate bei der Bestimmung der Schwefelsäure als schwefelsaures Baryum durch das mitgerissene Chlorbaryum, Chlorkalium, chlorsaures Kalium, Eisenoxyd u. a. m., welche durch Auswaschen nicht entfernbar sind, zu hoch ausfallen.

Nach dem Glühen des schwefelsauren Baryums sind sie jedoch zum Teil wieder löslich. R. FRESSENIUS empfiehlt deshalb, das schwefelsaure Baryum nach dem Glühen mit Wasser, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, in der Wärme nochmals auszuwaschen.

Diese Angabe wurde von einer Reihe von Forschern bestätigt, und es wurden von diesen ähnliche Vorschläge behufs Entfernung der mitgerissenen Substanzen gemacht.

So verdünnt BUNSEN<sup>2</sup> die zu fällende Flüssigkeit so weit, dafs ungefähr 0.1 g Niederschlag in 100 ccm zu erwarten ist. Nach dem Glühen reinigt aber BUNSEN dreimal und noch öfter, wie FRESSENIUS, mit Salzsäure, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen nur um 0.0005 g differieren.<sup>3</sup>

G. BRÜGELMANN<sup>4</sup> versetzt den Niederschlag nach dem Glühen mit 3 bis 4 Tropfen ziemlich konzentrierter Salzsäure und mit ein

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. anal. Chem.*, 9, 52.

<sup>2</sup> *Zeitschr. anal. Chem.*, 10, 396.

<sup>3</sup> BUNSEN begnügt sich also schon mit Resultaten, die um 0.5% voneinander differieren.

<sup>4</sup> *Zeitschr. anal. Chem.*, 16, 22.

paar Tropfen Wasser, filtriert ab und wiederholt diese Manipulation fünfmal.

KRETSCHY<sup>1</sup> stellte fest, daß insbesondere die Kaliumverbindungen stark mitgerissen werden.

Nach B. SCHULZE<sup>2</sup> beträgt die Verunreinigung des schwefelsauren Baryums durch Chlorkalium 3 ‰; auch er wäscht nach dem Glühen mit salzsäurehaltigem Wasser aus.

Keiner dieser Forscher erwähnt bei der Aufzählung der Fehlerquellen die Reduktion des schwefelsauren Baryums zu Schwefelbaryum durch die Filterkohle. Dies hat wohl seinen Grund darin, daß einmal zur Zeit der bestehenden Veröffentlichungen wohl die Regel war, die Niederschläge zu trocknen und das Filter für sich im offenen Tiegel oder auf dem Deckel zu veraschen, wodurch die Reduktion möglichst vermieden wurde. Zweitens, daß Fehler bis zu 0.5 ‰ bei den gewöhnlichen Bestimmungen als zulässig angesehen wurden.

Anders wohl jetzt. — Heute dürfte die Regel sein, die Niederschläge noch feucht in den Tiegel zu bringen und in demselben direkt über der kleinen Flamme bei offenem oder aufgesetztem Deckel zu trocknen und zu veraschen, welches Verfahren neben Zeitersparnis auch den Vorteil hat, Verluste durch Zerstäuben der trockenen Niederschläge zu vermeiden. Auch ist zu berücksichtigen, daß jetzt an die Genauigkeit der Analysen größere Anforderungen gestellt werden, als früher.

Bei dieser letzteren Art der Behandlung zu glühender Niederschläge kommt jedoch bei dem schwefelsauren Baryum die Reduktion durch die Filterkohle zu größerer Bedeutung; wenn das also geglühte schwefelsaure Baryum noch nach der üblichen Vorschrift mit Salzsäure gereinigt wird, so müssen die Resultate zu niedrig ausfallen. Es zersetzt dann die Salzsäure das Schwefelbaryum, Schwefelwasserstoff entweicht, und das gebildete Baryumchlorid geht in Lösung und dadurch wird eine dem gebildeten Schwefelbaryum äquivalente Menge schwefelsauren Baryums resp. Schwefelsäure zu wenig gefunden.

Bei Unterlassung der Reinigung mit Salzsäure macht sich der durch die Reduktion des schwefelsauren Baryums bedingte Fehler nur im geringen Maße bemerkbar, da einerseits die Menge des

<sup>1</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* **15**, 43.

<sup>2</sup> *Wagners Jahresbericht* (1882), 264.



gebildeten Schwefelbaryums nicht sehr bedeutend ist und andererseits die Verschiedenheit der Molekulargewichte von  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{BaS}$  bei der Umrechnung auf  $\text{SO}_3$  nur relativ geringe Abweichungen der Resultate bedingt.<sup>1</sup>

In der Litteratur konnte ich nur zwei Angaben finden, in welchen bei der Bestimmung der Schwefelsäure durch schwefelsaures Baryum auf diesen Umstand Rücksicht genommen wurde.

HAGER<sup>2</sup> schreibt vor, das schwefelsaure Baryum nach dem Glühen mit Salpetersäure zu befeuchten und nochmals zu glühen.

C. W. MARSH,<sup>3</sup> der sich eingehend mit der Reduktion des schwefelsauren Baryums durch die Filterkohle beschäftigte, befeuchtet das geglühte schwefelsaure Baryum mit Schwefelsäure, wodurch das gebildete Schwefelbaryum wieder in schwefelsaures Baryum übergeht.

In beiden Angaben wird jedoch keine Rücksicht auf die Entfernung der mitgerissenen Substanzen genommen, und es müssen demnach die Resultate nach diesen beiden Methoden stets zu hoch ausfallen.

MARSH<sup>4</sup> zeigte insbesondere, daß die Art und Weise der Veraschung auf die gebildete Menge Schwefelbaryum von Einfluß ist. So beträgt das gebildete Schwefelbaryum beim Veraschen des Filters im bedeckten Tiegel zweimal so viel als beim Veraschen im offenen Tiegel. Außerdem ist der Grad der Reduktion abhängig von der Größe des Filters und von der Menge des schwefelsauren Baryums. Je größer das Filter und je weniger schwefelsaures Baryum, desto bedeutender die Reduktion. Dadurch wird dieselbe gerade bei der Bestimmung von kleinen Mengen Schwefelsäure von großer Bedeutung.

Nach meinen vorläufigen Versuchen waren drei Möglichkeiten gegeben, den Fehler entweder ganz zu vermeiden, oder doch möglichst zu verringern.

<sup>1</sup> Z. B. beträgt in einem Falle (No. 4 der folgenden Tabelle) die gebildete Menge  $\text{BaS} = 0.0022 \text{ g}$  bei  $0.0580 \text{ g}$   $\text{BaSO}_4$ . Diese  $0.0022 \text{ g}$   $\text{BaS}$  entsprechen  $= 0.00303 \text{ g}$   $\text{BaSO}_4$ , es würde also, wenn man den Niederschlag nicht mit  $\text{HCl}$  behandelt, nur um  $(0.00303 - 0.0022)$  mal  $0.34339 = 0.00027 \text{ g}$   $\text{SO}_3$  zu wenig gefunden werden.

<sup>2</sup> HAGERS Untersuchungen, 2. Aufl., 1, 711.

<sup>3</sup> *The Journ. anal. Chem.* (1889), 13, durch *Chem. Ztg.*, No. 21. (Repert. (1889), 171.

<sup>4</sup> l. c.



Erstens die Veraschung so zu leiten, daß die Reduktion ein Minimum wurde. Dies war zu erreichen durch Trennung der getrockneten Niederschläge vom Filter und getrennte Veraschung des Filters in der Platinspirale. Thatsächlich konnte ich in dem so geglühten schwefelsauren Baryum durch Ansäuern mit Salzsäure niemals eine merkliche Menge von Schwefelwasserstoff wahrnehmen.

Diese Art und Weise der Veraschung ist aber nur bei einigermaßen größeren Mengen von schwefelsaurem Baryum anwendbar. Wenn es sich um geringere Mengen, etwa 50 mg und weniger Niederschlag, handelt, so ist dies kaum mehr möglich, und damit ist die Gefahr der Bildung von Schwefelbaryum schon gegeben. Hierzu kommt noch, daß die Art der Veraschung nicht nur viel Zeit, sondern auch immerhin nicht unbeträchtliche Aufmerksamkeit erfordert, daß Verluste durch Zerstäuben der Niederschläge beim Loslösen vom Filter kaum zu verhindern sind, und daß die Bildung von Schwefelbaryum, namentlich wenn es sich um geringe Mengen von schwefelsaurem Baryum handelt, doch nicht absolut ausgeschlossen erscheint.

Die zweite Möglichkeit, den Fehler vollständig zu vermeiden, liegt in der Anwendung des Asbest-Filtriertiegels.<sup>1</sup> In einem solchen Tiegel kann naturgemäß eine Reduktion nicht stattfinden, seine Anwendung ist jedoch mit Schwierigkeiten anderer Art verknüpft. Ich erwähne hier nur, daß es mir nicht gelang, den mit Asbest gefüllten Tiegel weder für sich, noch nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure auf ein genügend konstantes Gewicht zu bringen.<sup>2</sup> Außerdem setzt sich das schwefelsaure Baryum beim Abwägen so fest an den Asbest, daß eine genügende Extraktion mit Salzsäure nicht erfolgt und dadurch die Reinigung, wenn auch nicht unmöglich, so doch wesentlich erschwert wird.

Da sich nach dem Vorstehenden, namentlich bei genauen Bestimmungen geringer Mengen von schwefelsaurem Baryum die Anwendung des Filtriertiegels nicht empfiehlt, so mußte ich das gebildete Schwefelbaryum vor der Reinigung des geglühten Niederschlages oxydieren. Als Oxydationsmittel konnte nur ein solches dienen, dessen Überschufs leicht erkennbar und zu entfernen war, welches ferner keine das schwefelsaure Baryum angreifende Zersetzungsprodukte

---

<sup>1</sup> GOOCH. *Chem. News*, 37, 181 durch *Zeitschr. anal. Chem.*, 19, 331.

<sup>2</sup> Ich werde in einer späteren Arbeit auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen.

lieferte, dabei rasch und sicher wirkte und im Handel in der nötigen Reinheit leicht beschafft werden konnte.

Allen diesen Anforderungen entspricht zur Genüge das Bromwasser, wie es durch Schütteln von wenig Brom mit viel destilliertem Wasser erhalten wird.<sup>1</sup>

Dasselbe wirkt ungemein rasch oxydierend auf das Schwefelbaryum; ein Überschufs des Oxydationsmittels wird sogleich an der Farbe erkannt, es ist beim schwachen Erwärmen vollständig flüchtig, die gebildete Menge Bromwasserstoffsäure wirkt nicht bemerkenswert lösend auf das schwefelsaure Baryum. Reines rückstandsfreies Brom ist im Handel leicht zu haben.<sup>2</sup>

Wenn man nach der im folgenden beschriebenen Weise verfährt, lassen sich in der That durch Anwendung von Bromwasser recht gute Resultate erzielen.

Es wurden die ausgewaschenen Filter mit dem schwefelsauren Baryum in einem Platintiegel nafs eingebracht, bei aufgelegtem Deckel verkohlt und verascht, hierauf zu dem Inhalt des Tiegel so viel Bromwasser zugesetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat, wozu gewöhnlich 5 bis 8 Tropfen Bromwasser nötig waren. Es wurde dann noch ein kleiner Überschufs von diesem Oxydationsmittel und circa 10—15 ccm destillierten Wassers zugesetzt und auf dem Dampfbade so lange erwärmt, bis alles Brom verjagt war, was nur wenige Minuten erforderte.

Nach vollständiger Entfernung des Broms wurden 2—3 Tropfen Salzsäure zugesetzt und 10 Minuten erwärmt. In keinem Falle wurde auch nur die geringste Menge Schwefelwasserstoff bei Zusatz der Säure wahrgenommen. Schliesslich wurde die salzsäurehaltige Flüssigkeit durch ein kleines Filter abgossen, der Niederschlag im Tiegel mit heissem Wasser durch Dekantieren einige Male ausgewaschen, das kleine ausgewaschene Filter in den Tiegel zurückgebracht, getrocknet, verascht, ein Tropfen Bromwasser oder

---

<sup>1</sup> Wasserstoffsuperoxyd, welches am besten sich eignen würde, ist jedoch schwer vollständig rückstandsfrei zu gewinnen. Zwei Handelsorten enthielten in 100 ccm 1.040 und 0.8640 g Glührückstand.

<sup>2</sup> Mehrere verschiedene Proben so dargestellten Bromwassers hinterliessen niemals mehr als 1 bis 1½ mg Glührückstand auf 100 ccm. Da bei jeder Bestimmung nur einige Tropfen zur Anwendung kommen, so hat diese Menge Rückstand weiter keine Bedeutung.



ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt,<sup>1</sup> geglüht und gewogen.

Es unterscheidet sich demnach dieses Reinigungsverfahren von dem bisher gebräuchlichen nur dadurch, daß jedesmal nach dem Veraschen einige Tropfen Bromwasser zugesetzt werden. Die Bestimmung wird dadurch, wie ich nachdrücklich hervorheben will, in keiner Weise umständlicher, dabei bewirkt sie größere Sicherheit und ist leichter und schneller auszuführen, wie die oben erwähnte Veraschung des Filters in der Platinspirale.

Ich gebe in nachstehender Tabelle eine übersichtliche Zusammenstellung der Resultate von Schwefelsäurebestimmungen, wie sie nach verschiedenen Reinigungsverfahren erhalten wurden.

Es kamen zu diesem Zwecke je 10 ccm einer Schwefelsäure zur Anwendung, die acidimetrisch mit einer auf Tetraoxalat gestellten Kalilauge (Phenolphthalein als Indikator) gemessen, 0.02494 g Schwefelsäure, entsprechend 0.05933 g BaSO<sub>4</sub>, enthielten. Dieselben wurden mit 2 Tropfen Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit 1/2 ccm 1/2 kaltgesättigter Baryumchloridlösung gefällt. Nach 24 Stunden wurden die Niederschläge abfiltriert, mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigte, und die Filter naß bei bedecktem Tiegel verascht und geglüht. Die geglühten Niederschläge wurden direkt gewogen, hierauf je 4 derselben mit Salzsäure, mit Schwefelsäure und mit Bromwasser behandelt.

Kolumne 1 giebt die Gewichte des schwefelsauren Baryums unmittelbar nach dem Glühen an.

Kolumne 2 die Gewichte des schwefelsauren Baryums nach der üblichen Behandlung mit Salzsäure.<sup>2</sup> Die Differenz dieser Gewichte mit denen der Kolumne 1 ergibt direkt die Menge des gebildet gewesenen und nun zersetzten Schwefelbaryums.

Kolumne 3 die Gewichte des schwefelsauren Baryums nach der von MARSH<sup>3</sup> angegebenen Methode, durch Behandeln mit Schwefelsäure. Die Differenz mit den Gewichten der Kolumne 1 zeigt, welche Mengen nicht auswaschbares Baryumchlorid durch das schwefelsaure

---

<sup>1</sup> Um etwaiges Schwefelbaryum, welches durch Veraschung des kleinen Filters entstehen kann, zu zerstören. Bei Anwendung eines ganz kleinen Filters (4 cm Durchm.) genügte stets ein Tropfen Bromwasser oder 1/10 Normal H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

<sup>2</sup> FRESSENIUS, l. c.

<sup>3</sup> " " "



Baryum mitgerissen waren und nun ebenfalls als schwefelsaures Baryum zur Wägung kommen.

Endlich Kolumne 4 die Gewichte des schwefelsauren Baryums, welche nach meinem oben angegebenen Verfahren gereinigt resp. oxydiert wurden.

No.	I. Gew. d. BaSO <sub>4</sub> nach dem 1. Glühen in g	II. Gew. d. BaSO <sub>4</sub> nach der Behandlung mit HCl in g	III. Gew. d. BaSO <sub>4</sub> nach der Behandlung mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in g	IV. Gew. d. BaSO <sub>4</sub> nach der Behandlung m Bromwasser u. darauffolgd. m. HCl in g	Bemer- kungen:
1.	0.0607	0.0591	—	—	Nach dem Ansäuern starke H <sub>2</sub> S- Entwicklg.
2.	0.0573	0.0472	—	—	"
3.	0.0597	0.0558	—	—	"
4.	0.0602	0.0580	—	—	"
5.	0.0598	—	0.0603	—	"
6.	0.0593	—	0.0601	—	"
7.	0.0596	—	0.0602	—	"
8.	0.0608	—	0.0610	—	"
9.	0.0607	—	—	0.0595	Nach dem Ansäuern keine H <sub>2</sub> S- Entwicklg.
10.	0.0573	—	—	0.0595	"
11.	0.0587	—	—	0.0593	"
12.	0.0600	—	—	0.0594	"

Es wurden demnach im Mittel gefunden:

Mit Tetraoxalat acidimetrisch: 0.05933 g BaSO<sub>4</sub>.

Nach der Reinigung mit Salzsäure: 0.05502 " " Differenz mit dem acidimetrisch gef. Wert in %: — 7.3%.

Nach dem Behandeln mit Schwefelsäure: 0.06060 g BaSO<sub>4</sub> Differenz mit dem acidimetrisch gef. Werth in %: + 2.1%.

Nach meinem Verfahren: 0.05942 g BaSO<sub>4</sub> Differenz mit dem acidimetrisch gef. Wert in %: + 0.15%.

Größte Differenz ausgedrückt in % nach II — 20.4%, nach III + 2.9%, nach IV + 0.28%.

Kleinste Differenz, ausgedrückt in % nach II — 0.40%, nach III + 1.3%, nach IV — 0.05%.

Demnach dürfte die Übereinstimmung der nach meinem Verfahren erhaltenen Resultate nicht nur untereinander, sondern auch mit dem acidimetrisch gefundenen Werte wohl den weitgehendsten Ansprüchen genügen.

Nach diesem Verfahren sind schon seit Jahren im hiesigen Institute zahlreiche Schwefelsäurebestimmungen in den verschiedensten Substanzen zur Ausführung gelangt. Dabei hat sich die Methode in allen Fällen auf das beste bewährt.

# Über die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode.

Von

HUGO NEUBAUER,

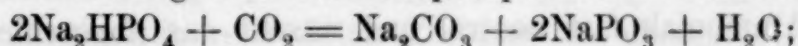
Assistent an der agrikulturchemischen Versuchsstation Pommritz.

## I. Mitteilung.

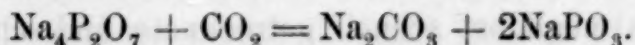
Verschiedene Differenzen bei Phosphorsäurebestimmungen nach der Molybdänmethode deuteten darauf hin, daß es diese Bestimmungsweise der Phosphorsäure nicht verdient, für so vollkommen zuverlässig gehalten zu werden, als man bisher annimmt.

Die im folgenden dargelegte Untersuchung wurde begonnen, um GröÙe und Ursache des Fehlers der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat nach der Molybdänmethode zu ermitteln. Die Einschränkung auf die Molybdänmethode erwies sich später als unnötig, jedoch wurde auf diese wichtige Bestimmungsweise das Hauptaugenmerk gerichtet.

Vor allem handelte es sich um Beschaffung eines Analysenmaterials, dessen Phosphorsäuregehalt einwandfrei festgestellt werden konnte. Bisher ist zu ähnlichen Untersuchungen oft Dinatriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), auch Magnesiumammoniumphosphat ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ) gewählt worden. Die Verwendung dieser Salze ist jedoch nicht ratsam. Eine Lösung von Dinatriumphosphat zieht Kohlendioxyd an:



auch beim Glühen an der Luft nimmt das aus dem Dinatriumphosphat entstandene Pyrophosphat Kohlendioxyd auf, wie hier mein Kollege MAX KÄMNITZ zuerst fand:



Man verunreinigt also beim Umkrystallisieren des Salzes, beim Abdampfen der Lösung und Glühen zum Zwecke der Gehaltsbestimmung das Salz mit Kohlendioxyd, ein unkontrollierbarer Fehler, der sich zwar auf ein sehr geringes Maß beschränken, nicht aber mit vollkommener Sicherheit ganz vermeiden läßt.

Auch die Anwendung von Magnesiumammoniumphosphat begegnet verschiedenen Bedenken. Ich will hier ganz absehen von der Schwierigkeit, das Salz genügend rein darzustellen, sondern nur auf folgenden Übelstand hinweisen. Das in einer Säure gelöste Salz fällt beim



Zubringen von Ammoniak sofort aus, weil die Phosphorsäurelösung schon ihr Fällungsmittel, und zwar im äquivalenten Verhältnis, enthält. Das Salz ist also sehr wenig geeignet zu Versuchen über die Art der Phosphorsäurefällung unter verschiedenen Bedingungen, und gerade diese Versuche können wichtige Aufschlüsse geben.

Die Umschau nach einer mit möglichst viel Vorzügen ausgestatteten Phosphorsäureverbindung traf schliesslich auf das Silberphosphat ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ). Folgende Eigenschaften machen dieses Salz zu einem geeigneten Material für Untersuchungen, bei denen es auf die Herstellung ganz genau bekannter Phosphorsäuremengen ankommt:

Das Salz läßt sich sehr rein herstellen. (Darstellung siehe später!) Die Zersetzung durch das Licht ist bei vorsichtiger Behandlung fast verschwindend gering, die dadurch hervorgerufene Verunreinigung überdies genau bestimmbar, also keine Fehlerquelle.

Das Salz läßt sich durch einfaches Glühen in eine wägbare Form von genau bekanntem Phosphorsäuregehalt überführen. Da es nur 16.95%  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthält, behaftet ein verhältnismässig großer Fehler bei der Bestimmung des Salzes die daraus berechnete Phosphorsäurezahl nur mit einem verhältnismässig kleinen Fehler.

Die Basis des Salzes läßt sich sehr genau bestimmen und daraus die Säure berechnen.

Das Salz läßt sich leicht in chemisch reine Orthophosphorsäurelösung von genau bekanntem Gehalt überführen.

Die Darstellung des Silberphosphates ist einfach: Man vermischt die Lösungen äquivalenter Mengen Dinatriumphosphat und Silbernitrat, macht die durch frei gewordene Salpetersäure saure Flüssigkeit mit Ammoniak fast neutral und wäscht das abgeschiedene Salz mit Wasser aus. Etwa noch vorhandene Verunreinigungen entfernt man durch Lösen des Salzes in ganz verdünnter Salpetersäure, Filtrieren der Lösung, nochmalige Fällung des Salzes und Auswaschen desselben. Das möglichst schnell getrocknete und schwach geglühte Salz bewahrt man vor Licht geschützt auf.

Folgende Analysen bestätigen die Reinheit des Präparates:

	Berechnet:	Gefunden:			
$\text{Ag}_2\text{O}$	83.05	83.00	83.05	82.98	83.02
$\text{P}_2\text{O}_5$	16.95	16.92	16.94	16.90	16.93

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat nach ihrer Abscheidung durch Ammoniummolybdat verfährt man entweder nach der Vorschrift von ABESSER, JANI und MÄRCKER (*Zeitschr. anal. Chem.* **12**, 239) oder nach der von PEITZSCH, ROHN

und P. WAGNER (daselbst 19, 444). Um bei dem Fällen des in überschüssigem Ammoniak gelösten Ammoniumphosphats durch Magnesiumchlorid das Mitfallen von Magnesiumhydroxyd oder basischer Magnesiumsalze zu verhüten, schrieben ABESSER, JANI und MÄRCKER vor, den Ammoniaküberschuß durch Salzsäure abzustumpfen, die Magnesiamischung zu der neutralen Lösung zu fügen und erst hinterher durch Zusatz einer bestimmten Menge Ammoniak die Fällung zu vervollständigen. PEITZSCH, ROHN und P. WAGNER fanden aber, daß trotz dieser Vorsicht das Mitfällen basischer Magnesiumverbindungen nicht ausgeschlossen ist. Sie schrieben vor, die Magnesiamischung tropfenweise unter Umrühren der Phosphorsäurelösung zuzugeben, und zeigten, daß dann das umständliche Neutralisieren ganz unnötig ist. Der Unterschied beider Methoden liegt also in der Hauptsache in der Reihenfolge der Zugabe von Fällungsmittel und Ammoniak. Deshalb muß schliesslich nach der einen wie der anderen Methode dieselbe Phosphorsäuremenge niedergefallen. Trotzdem stimmen die nach beiden Verfahren gefundenen Ergebnisse nicht überein, wie schon öfters, zuerst von P. WAGNER in der oben erwähnten Abhandlung, hervorgehoben wurde. Bei dem Versuche, die Ursache für diese Verschiedenheit und die Abweichung von der Wahrheit zu erforschen, sieht man bald, daß das Verfahren nach PEITZSCH, ROHN und WAGNER viel einfachere Verhältnisse zeigt. Es ist deshalb für die Untersuchung zweckmäfsig, sich zunächst nur mit diesem zu befassen.

Dasselbe liefert stets zu niedrige Resultate, und zwar wächst der bei kleinen Phosphorsäuremengen verschwindend geringe Fehler mit der zur Analyse verwandten Phosphorsäuremenge. Die Fehlergröfse wurde zu bestimmen versucht durch Analyse einer Orthophosphorsäurelösung, die in folgender Weise aus Silberphosphat erhalten war: 10 g Silberphosphat wurden geglüht, gewogen, in ganz verdünnter Salpetersäure gelöst, die sehr geringe Menge Rückstand bestimmt und von dem Gewicht des geglühten Salzes abgezogen. Die Differenz — das Gewicht des reinen Silberphosphats — ergab, mit 0.1695 multipliziert, das Gewicht der in der Lösung enthaltenen Phosphorsäure. Aus der verdünnten Lösung wurde durch Zusatz von Salzsäure in geringem Überschufs das Silber ausgefällt, ausgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure und Salzsäure eingedampft, mit Wasser verdünnt, von den durchs Filter gegangenen Spuren Silberchlorid getrennt und mit Wasser auf 500 ccm gebracht. Das Gewicht von 50 ccm Lösung



= 0.1695  $P_2O_5$  wurde bestimmt und sodann die gewünschten Phosphorsäuremengen stets abgewogen. Die Phosphorsäure wurde in der üblichen Weise durch Molybdänlösung abgeschieden, der Niederschlag stets in 100 ccm 2 $\frac{1}{2}$ prozentiger Ammoniaklösung gelöst. Gefällt wurde die Phosphorsäure vorschriftsgemäß mit soviel Kubikcentimeter der üblichen Magnesiamischung, als Centigramme  $P_2O_5$  vorhanden waren. Das Glühen des Niederschlags wurde solange fortgesetzt, bis derselbe, längere Zeit ( $\frac{1}{2}$  Stunde) der Gebläsehitze ausgesetzt, nicht mehr an Gewicht abnahm. Die folgenden Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren gut (bis auf ein paar Zehntelmilligramm) übereinstimmenden Analysen:

Zur Bestimmung verwandte $P_2O_5$ (berechnet)	Gefunden $P_2O_5$	Verlust $P_2O_5$
0.0845 g	0.0842	0.0003
0.1183 "	0.1173	0.0010
0.1524 "	0.1504	0.0020
0.1695 "	0.1668	0.0027

Man sieht, daß der bei geringen Phosphorsäuremengen sehr kleine Fehler recht erheblich werden kann. Derselbe kann nur seinen Grund haben: 1. in der unvollständigen Abscheidung aus der sauren Lösung, 2. in der unvollständigen Abscheidung aus der ammoniakalischen Lösung, 3. in der Verflüchtigung eines Teiles der Phosphorsäure bei starker Glut. Die erste Möglichkeit ist vollkommen auszuschließen, denn das Ergebnis ist genau dasselbe, wenn man zur ammoniakalischen Phosphorsäurelösung eine entsprechende Menge Ammoniummolybdat fügt und direkt fällt. Eingehende Versuche haben auch gezeigt, daß trotz des großen Reichtums der ammoniakalischen Lösung an Ammonsalzen nur eine ganz unbedeutende Menge Phosphorsäure am Ausfallen verhindert wird. Es bleibt also nur die dritte Möglichkeit übrig, daß Phosphorsäure beim Glühen fortgeht. Folgender Versuch ist geeignet, hierüber Klarheit zu verschaffen: Man bestreicht den Deckel des Tiegels, in dem man den Niederschlag glühen will, auf seiner Innenseite mit in Wasser aufgeschwemmtem, gefälltem Magnesiumhydroxyd, glüht bis zur Überführung in Magnesiumoxyd und wägt.<sup>1</sup> Sobald man nun nach

<sup>1</sup> Wenn die Menge  $Mg(OH)_2$  gering ist (etwa 2 mg  $MgO$  entsprechend), haftet der geglühte Überzug schön fest.



Verbrennung des Filters den Niederschlag im Tiegel stärker zu glühen beginnt, legt man den vorbereiteten Deckel auf und erhitzt so lange, bis das Gewicht des Niederschlags vollständig konstant geworden ist. Wie die folgenden Zahlen erweisen, hat dann das Gewicht des Deckels unter Umständen zugenommen.

	Gefunden: $P_2O_5$	Zunahme des mit Mg versehenen Deckels
	g	g
Die Phosphorsäure wurde ohne	0.1142	0.0002
Zusatz mit Magnesiamischung gefällt	0.2213	0.0004
	0.2220	0.0005
Vor dem Fällen 5 g Ammonmolybdat	0.2177	0.0033
zugesetzt	0.2184	0.0040
Vor dem Fällen 5 g Ammonchlorid	0.2171	0.0035
zugesetzt	0.2171	0.0038
Niederschlag nach dem WAGNERSCHEN	0.1034	0.0005
Verfahren erhalten	0.1251	0.0012
	0.1572	0.0020
Für chemisch rein gehaltenes	0.1366	0.0002
Magnesiumammoniumphosphat geglüht		

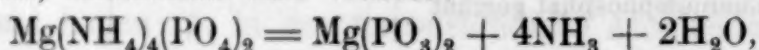
Daraus folgt die Wahrheit des Satzes: Entstand der Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat in einer freien Ammoniak enthaltenden Ammonsalzlösung, deren Konzentration ein gewisses Maß übersteigt, so verflüchtigt sich ein Teil seiner Phosphorsäure bei starkem Glühen.

Die Gewichtszunahme des Tiegeldeckels muß Phosphorsäure sein. Aus der Lösung des Deckelbeschlages in Salpetersäure fällt sie natürlich auf Zusatz von Molybdänlösung aus. Die Gewichtszunahme des vorbereiteten Tiegeldeckels beträgt soviel, als der Phosphorsäureverlust bei Befolgung der Vorschrift von PEITZSCH, ROHN und WAGNER. Die oben beschriebene Methode gestattet also, in einfacher Weise den Fehler direkt zu bestimmen; um ihn überhaupt nachzuweisen, kann man auch anders verfahren. Auffällig ist es schon, daß der nur der Hitze über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner ausgesetzte Niederschlag nur eine geringe Menge zu wenig wiegt, daß das Gewicht eines größeren, nach der Molybdänmethode erhaltenen Niederschlags bei gesteigerter Glut aber oft noch mehrere Milligramm abnimmt. An diesem Verhalten können rückständige

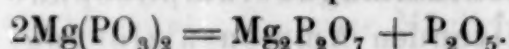
Spuren Molybdänsäure nur sehr wenig schuld sein, da ein in der angegebenen Weise gefällter Niederschlag nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion viel zu unbedeutende Mengen davon enthält. Bestreut man den Niederschlag vor dem Glühen mit einer bestimmten Menge Magnesium- oder Calciumoxyd, so ist sein Gewicht nach dem Glühen (nach Abzug des Zusatzes) gröfser, als das eines ohne Zusatz geglühten Niederschlags, wenn beim Fällen aus ammoniakalischer Lösung viel Ammonsalze zugegen waren. Löst man einen nach der Molybdänmethode erhaltenen Niederschlag nach dem Auswaschen in möglichst wenig Salzsäure, giebt Ammoniak im Überschufs und sodann ein paar Kubikcentimeter Magnesiamischung zu, so liefert der zweimal gefällte Niederschlag mehr Magnesiumpyrophosphat als der einmal gefällte, wenn beim erstmaligen Fällen viel Ammoniummolybdat in Lösung war.

Alle diese Erscheinungen machen folgenden Grund für die Flüchtigkeit der Phosphorsäure höchst wahrscheinlich:

Bei Anwesenheit von viel Ammonsalz fällt nicht alle Phosphorsäure als  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  (Dimagnesiumammoniumphosphat), sondern ein Teil derselben als  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$  (Monomagnesiumammoniumphosphat) aus. Diese Verbindung zerfällt beim Glühen zunächst in Magnesiummetaphosphat, Ammoniak und Wasser:



und das Metaphosphat geht bei erhöhter Glut allmählich in Pyrophosphat über unter Verlust von Phosphorsäureanhydrid:



Es fällt ein um so gröfserer Teil der Phosphorsäure als  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$  aus, je konzentrierter die Ammonsalzlösung ist, in der die Fällung geschieht. Der bisher herrschenden Anschauung entgegen mufs man also bei der Molybdänmethode richtigere Resultate erhalten, wenn man das Volumen der ammoniakalischen Phosphorsäurelösung etwas gröfser wählt. Nähere Angaben hierüber, auch über den Einfluss des Magnesiumchloridüberschusses und der Konzentration des Ammoniaks hoffe ich in einiger Zeit machen zu können. Es soll dann auch versucht werden, die Verhältnisse klar zu legen bei der Modifikation der Molybdänmethode von ABESSER, JANI und MÄRCKER und bei der Citratmethode.

Pommritz, im Juli 1892.



## Über einige Rhodiumsalze.

Von

THEODOR WILM.

Vor längerer Zeit<sup>1</sup> habe ich über ein neues Doppelsalz von Rhodiumchlorid mit Chlorammonium berichtet, welches sich beim Verarbeiten der sogenannten gefällten Platinrückstände auf Rhodium nicht, wie zu erwarten stand, in einer der beiden längst bekannten von CLAUS als Doppelsalze erster und zweiter Reihe bezeichneten Formen ausschied ( $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ), sondern als schöne, in der Farbe dem sublimierten Chromchloride ähnliche, himbeerrote glänzende, sechsseitige Täfelchen krystallisierte. Bedingung der Bildung solcher Krystalle war die Gegenwart von viel Königswasser, neben einer genügenden Menge von Chlorammonium. Damals fand ich auch, daß sich dasselbe Salz noch einfacher durch längeres Digerieren der Lösung eines der Doppelsalze erster oder zweiter Reihe mit Königswasser oder Salpetersäure und etwas Chlorammonium gewinnen liefs.

Da ich dieses Salz schon viel früher bei Verarbeitungen von Platinrückständen beobachtet hatte, mir aber die Bedingungen der Bildung desselben wenig verschieden von jenen der Salze erster und zweiter Reihe erschienen, so hatte ich in der Voraussetzung, es mit einem ähnlich konstituierten neuen Doppelsalze (etwa der dritten Reihe) zu thun zu haben, die Bestimmung des Stickstoffs, leider nicht als solchen, nach DUMAS, durch Verbrennen mit Kupferoxyd, sondern wie bei der Analyse der Salze erster und zweiter Reihe, in der Form von Ammoniak (durch Kochen mit Alkalien) ausgeführt, und nach den Ergebnissen der Analysen die wenig wahrscheinliche Formel  $\text{Rh}_2\text{Cl}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl} + 7\text{H}_2\text{O}$  für das neue Salz aufgestellt. Eine solche Zusammensetzung erschien um so zweifelhafter, als einerseits die Existenz eines Rhodiumchlorürs  $\text{Rh}_2\text{Cl}_4$  noch nicht festgesetzt ist, andererseits aber in dem neuen Salze eher eine höhere Chlorstufe des Metalls anzunehmen war, da es bei Gegenwart freien Chlors entstand. Mangel an Material und andere Umstände verhinderten mich aber an der Fortsetzung einer ausführlicheren Untersuchung.

<sup>1</sup> Ber. 16, 3033.

Einige Zeit darauf erschien in den *Bull. soc. chim.*, **50**, 664 eine gröfsere Arbeit über Rhodium von E. LEIDIÉ (recherches sur le rhodium). Unter verschiedenen Verbindungen hat LEIDIÉ auch die Doppelsalze von Rhodiumchlorid mit Chlorammonium untersucht, von denen ihm aber, nach eigener Aussage, nur das der ersten Reihe von der Zusammensetzung  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  und den charakteristischen, ihm von allen früheren Beobachtern zugeschriebenen Formen und Eigenschaften darzustellen gelang. Auffallenderweise aber behauptet LEIDIÉ bezüglich des Salzes der zweiten Reihe:  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , dafs er es niemals habe erhalten können, und zieht daraus, sowie aus dem Umstand, dafs die von VAUQUELIN, CLAUS und mir stammenden Angaben<sup>1</sup> wenig miteinander übereinstimmen, den Schluss, die Genannten hätten nicht ein und dasselbe Salz, sondern ein Jeder von ihnen nur Gemenge in Händen gehabt. Gerade in dieser Form des Doppelsalzes der zweiten Reihe wird aber das Rhodium besonders leicht bei der bekannten Verarbeitung der Platinrückstände gewonnen, nachdem die betreffende saure Lösung durch Zusatz von Salpetersäure oxydiert, darauf mit einem Überschufs von Salmiak versetzt, und so vom Iridium und Ruthenium nebst kleinen Mengen von Platin befreit worden ist. Zudem bildet sich jenes Salz ausnehmend leicht aus dem Doppelsalze erster Reihe, wie dies schon von CLAUS<sup>2</sup> nachgewiesen und von mir unzählige Male beobachtet worden ist,<sup>3</sup> wenn die Lösung des Salzes erster Reihe eine kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird; der Farbumschlag in der rein himbeerroten Lösung, wie sie dem Salze erster Reihe eigentümlich ist, in einen deutlich braun- bis gelbroten Ton ist das sicherste Kennzeichen jenes Überganges und findet immer dann statt, wenn die betreffende Rhodiumsalzlösung keinen grofsen Überschufs freier Salzsäure enthält und konzentriert wird; statt der auch von mir wiederholt (loc. cit.) beschriebenen schönen dunkelgranatroten rhombischen Säulen des Salzes erster Reihe  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , mit Abstumpfungen der spitzen Kanten, scheidet sich dann das weniger deutlich krystallisierende Salz zweiter Reihe  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  aus. Dieses bildet entweder dichte und harte Krystallkrusten, welche

<sup>1</sup> auch von BERZELIUS ist das Salz dargestellt und analysiert worden.

<sup>2</sup> CLAUS, *Beiträge z. Chemie d. Platinmetalle*. Dorpat 1874. 73.

<sup>3</sup> TH. WILM, *Z. Chemie d. Pt-metalle*. Dissertation. St. Petersburg. Ber. 16, 3037 ff.

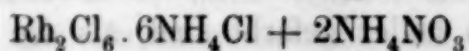


aus um so dunkleren, beinahe schwarzroten oktaëderähnlichen schiefen Pyramiden besteht (oft mit skalenoëderartigem Habitus), wenn die Lösung stärker eingeengt wurde, oder es krystallisiert in schwer zu beschreibenden, an beiden Enden ausgebildeten, zum Teil flachen, schiefen Pyramiden, gemengt mit dicken kurzen Prismen, welche in kleineren Krystallen heller gefärbt sind, als die Säulen und Nadeln des Salzes erster Reihe, und stellt namentlich bei gestörter Krystallisation ein ziemlich helles rotbraunes Pulver vor. In dieser letzten Form der Ausscheidung läßt sich das Rhodiumsalz, wie ich schon früher<sup>1</sup> darauf hingewiesen habe, sehr leicht mit irgend einem unreinen Doppelsalze der Platinmetalle, oder einem Gemenge derselben, verwechseln; dazu bietet sich während der Verarbeitung von rhodiumreichen Platinrückständen nur zu oft Gelegenheit, wie z. B. selbst Platinsalmiak in genau ähnlichen krystallinischen Gebilden auftreten kann, wenn er mit Rhodium, Iridium und Ruthenium vermengt ist. Es kann auf diese Weise vorkommen, daß ein sehr beträchtlicher Teil vom Rhodium in obiger Form bei dem sogenannten Iridiumsalmiak bleibt, als welchen man bei geringerer Erfahrung in den oft so täuschenden und wechselnden Formen und Färbungen der Doppelsalze von Platinmetallen, jenen dunkelroten bis schwarzroten krystallinischen Niederschlag gewöhnlich zu bezeichnen pflegt, welcher sich aus dem Filtrat von Platinsalmiak nach gehöriger Konzentration beim Stehen ausscheidet.

Das Salz zweiter Reihe ist, wie schon CLAUS (loc. cit.) bemerkt, schwerer löslich, als das der ersten Reihe; genau so verhalten sich auch die entsprechenden zwei Doppelsalze erster und zweiter Reihe mit Chlorkalium, von denen ebenfalls nach CLAUS das erstere, wie oben vom Chlorammoniumdoppelsalze gesagt ist, beim Erwärmen seiner Lösung in das Salz der zweiten Seite übergeht; dabei soll dieselbe Farbenveränderung vor sich gehen, wie sie oben geschildert ist. Von diesen zwei den Salmiakdoppelsalzen der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach entsprechenden Doppelsalzen mit Chlorkalium, nämlich:  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , hat LEIDIÉ, trotzdem er genau den Angaben von CLAUS gefolgt ist, auch nur das Salz der zweiten Reihe und zwar ohne Krystallwassergehalt darstellen können, also umgekehrt, wie bei den Chlorammoniumdoppelsalzen.

<sup>1</sup> Ber. 16, 3038.

Endlich hat LEIDIÉ auch jenes eingangs erwähnte, von mir früher als Doppelsalz von der Zusammensetzung  $\text{Rh}_2\text{Cl}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl} + 7\text{H}_2\text{O}$  beschriebene neue Salz dargestellt und untersucht. Seine für diese Verbindung gefundenen analytischen Daten stimmen sehr gut mit der Formel:



überein, nach welcher es als ein Tripelsalz angesehen werden muß und demnach von LEIDIÉ als Chloronitrat des Rhodiums und Ammoniums (chloronitrate de rhodium et d'ammonium) benannt worden ist. Bis auf das Verhalten des Salzes zu Wasser, auf welches ich später zurückkomme, stimmen LEIDIÉ'S Erfahrungen über Darstellungsweise, Krystallform und andere Eigenschaften vollkommen mit meinen früheren Beobachtungen überein. Bei Gelegenheit einer neuen Untersuchung über das Verhalten des Rhodiummetalls beim Oxydieren in Luft oder Sauerstoff habe ich neuerdings größere Mengen von den Doppelsalzen des Rhodiums mit Chlorammonium dargestellt und besonders jenes neue Salz nochmals untersucht, welches ich von nun an ebenfalls, schon der Kürze halber, als Chloronitrat bezeichnen werde. Alles, was ich bezüglich der Bildung und Eigenschaften dieses Salzes, sowie der schon früher bekannten Doppelsalze erster und zweiter Reihe in meiner oben zitierten Abhandlung mitgeteilt habe, kann ich nach zahlreichen neuen Erfahrungen bestätigen, wobei die älteren Präparate sich als vollkommen identisch mit den neueren herausstellten. Indem ich nun auch, wie es LEIDIÉ gethan, den Stickstoff im neuen Salze (dem Chloronitrat) nach der Methode von DUMAS bestimmte, erhielt ich Zahlen, welche das Chloronitrat von der Zusammensetzung:  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  verlangt, so daß natürlich an eine Aufrechterhaltung meiner früheren Formel nicht mehr gedacht werden kann.

Folgende Bemerkungen müssen den Ergebnissen der Analysen vorhergeschickt werden:

Das Atomgewicht des Rhodiums ist  $\equiv 103$  angenommen.

Die prozentischen Zahlen für Rhodium und Chlor geben das Mittel aus zehn respektive fünf gut übereinstimmenden Analysen.

Die Zahlen der Rubrik a) bezeichnen die in früheren Analysen gefundenen Mengen Stickstoff in der Form von  $\text{NH}_4$ . Wie in der schon öfter zitierten Abhandlung (*Ber. 16, 3041*) angedeutet, geschahen die Ammoniakbestimmungen zum Teil durch direktes Destillieren der gewogenen Menge Salz mit Ätznatronlösung, oder des bei der Reduktion im Wasserstoff gewonnenen Sublimats resp. dessen



in den vorgeschlagenen Kolben entstandenen Lösung; aus dem durch Glühen des gewonnenen Platinsalmiaks resultierenden Platin wurde die Menge von  $\text{NH}_4$  berechnet.

Unter der Rubrik b) befinden sich die für das neuerdings dargestellte Präparat gefundenen entsprechenden Prozentzahlen für  $\text{NH}_4$ . In allen Bestimmungen ist der Gehalt zu hoch ausgefallen, eine Thatsache, für welche ich vorläufig keine Erklärung finden konnte, da das Salz, wie die Zahlen in der dritten Rubrik unter c) für den nach DUMAS' Methode gefundenen Gesamtstickstoff beweisen, rein war. Die Ammoniakbestimmungen unter b) geschahen, wie zum Teil früher, durch Glühen der gewogenen Menge Substanz im Wasserstoffstrome, Auffangen des Sublimats in Wasser (loc. cit.), Fällung desselben mit Silbernitrat und nach erfolgtem Filtrieren vom  $\text{AgCl}$  — Befreien vom überschüssigen Silber durch Schwefelwasserstoff. Diese vom Schwefelsilber abfiltrierte Lösung wurde nach gehörigem Konzentrieren mit chemisch reinem Ätznatron destilliert, wobei zum Unterschied von den früheren Analysen das übergehende Ammoniak in einem abgemessenen Volumen titrierter Salzsäure aufgefangen und durch Zurücktitrieren des Überschusses der Salzsäure bestimmt wurde. Da das Chloronitrat, wie später ausdrücklich nachgewiesen werden soll, thatsächlich salpetersaures Ammon enthält, so könnte unter gewissen Umständen, wie bei dem Glühen im Wasserstoffstrome, vielleicht unter dem Kontakteinflusse des metallischen Rhodiums, ein Teil der Zersetzungsprodukte des salpetersauren Ammons eine Reduktion zu Ammoniak erfahren, wodurch sich das Mehr an gefundenem Ammoniak erklären liesse, obgleich diese Ansicht noch der thatsächlichen Beweise entbehrt.

Endlich enthält die Rubrik c) die nach DUMAS' Methode gefundenen Stickstoffmengen in je einem Präparate alter und neuer Darstellung.

berechnet für	gefunden		
$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	a)	b)	c)
Rh = 22,88%	23,21	—	—
Cl = 47,33%	47,83	—	—
$\text{NH}_4$ = 16,00%	15,90%, 15,70%	17,57%, 17,20%	—
	16,50%	17,14%	—
Gesamt-Stickstoff = 15,55%	—	—	15,59%
			15,80%

Das Metall bleibt in Pseudomorphosen der ursprünglichen Krystalle des Chloronitrats von höchst poröser Beschaffenheit nach,

wie es die unter Erhitzung und Wasserbildung begleitete starke Wasserstoffabsorption zeigt, wenn über das kalte Metall ein Strom trockenen Wasserstoffgases geleitet wird. Kommt dann das mit Wasserstoff beladene erkaltete Rhodium wieder mit Luft in Berührung, so erhitzt es sich abermals intensiv — oft unter Erglühen —, und es findet wieder eine reichliche Wasserbildung statt. In dieser Form oxydiert sich auch das Rhodium besonders leicht und schnell, wenn es im offenen Tiegel an der Luft erhitzt wird.

Dafs in diesem Chloronitrat des Rhodiums und Ammoniums wirklich ein dreifaches oder sog. Tripel-Salz vorliegt, für welches sich meines Wissens nach unter den bekannten Salzen der Platinmetalle vorläufig kein Analogon findet, beweist die direkte Synthese desselben aus den näheren Bestandteilen, wie es folgender einfache und interessante Versuch lehrt. Setzt man zu einem auf dem Objektgläschen befindlichen Tropfen dieser Lösung des Salzes erster Reihe ein Körnchen festen salpetersauren Ammons und betrachtet die eintretende Wirkung sogleich unter dem Mikroskop, so zeigt sich die hübsche Erscheinung, wie von dem ziemlich schnell zergehenden oder sich lösenden Korne aus eine Menge regelmäfsig ausgebildeter einzelner sechsseitiger Plättchen von rosaroter Farbe gleichsam heraus schwimmen und sich weiter in die Umgebung verbreiten, während zugleich zahlreiche kleine Bläschen auftreten, welche aber schnell verschwinden, ohne als solche an die Oberfläche des Tropfens zu steigen, wie es nur selten an einigen gröfseren Blasen zu beobachten ist. Zuletzt ist der ganze Tropfen von einem schillernden Krystallmagma aus jenen sechsseitigen Täfelchen angefüllt, und war die Menge von salpetersaurem Ammon genügend, so läfst sich kaum ein einziger Krystall anderer Form später erblicken. Erwärmt man aber bis zur Lösung der gebildeten Krystalle, so geht die Farbe in Braunrot über und es krystallisieren dann hauptsächlich dicke spitze Pyramiden nebst kurzen Prismen vom Salz der zweiten Reihe und nur hier und da wenig sechsseitige grofse Tafeln; säuert man mit Salzsäure an, erwärmt und läfst krystallisieren, so erscheinen wieder die Formen des Chloronitrats.

In dieser leichten Bildung des Chloronitrats, welches in einer Lösung von salpetersaurem Ammon schwerer löslich ist, als in Wasser, hat man ein gutes Mittel, aus Rhodiumlösungen das Rhodium ziemlich vollständig zu gewinnen. Da das Salz der ersten Reihe viel leichter durch salpetersaures Ammon in das Chloronitrat übergeht, als das der zweiten Reihe, so mufs man die Lösung, falls



diese hauptsächlich das letztere Salz enthält, vorher durch Kochen mit Salzsäure bei Gegenwart von wenig Chlorammonium in das Salz der ersten Reihe umwandeln; durch Zusatz von genügend festem salpetersauren Ammon zur kalten sauren Lösung und Stehenlassen krystallisiert dann in kurzer Zeit alles Chloronitrat aus. Auch aus sehr unreinen Rhodium enthaltenden Lösungen läßt sich auf diese Weise die bei weitem größte Menge an Rhodium in oft sehr großen Krystallen gewinnen.

Da das Chloronitrat von Wasser zersetzt wird, so darf man die Krystalle desselben nicht mit Wasser von der Mutterlauge befreien; man gießt letztere am besten so vollständig, als es möglich ist, ab und wäscht die abgetropfte Salzmasse entweder mit ziemlich starker Salpetersäure und zuletzt mit nicht zu verdünntem Alkohol, oder mit einer kalten konzentrierten Lösung von salpetersaurem Ammon und darauf mit Alkohol. An der Luft oder im Exiccator über Schwefelsäure getrocknet, verliert es kein Krystallwasser, selbst nicht bis gegen  $150^{\circ}$ .

Was das Verhalten des Chloronitrats zu Wasser angeht, so kann ich nicht mit den von LEIDIÉ darüber gemachten Angaben übereinstimmen, dagegen alles, was ich in dieser Beziehung in meiner früheren Arbeit (loc. cit. 3042) angeführt habe, durchaus bestätigen. Nach LEIDIÉ<sup>1</sup> soll sich dieses Salz bei der Behandlung mit Wasser zersetzen unter Bildung: vom Salz der ersten Reihe, welches sich durch Verdampfen seiner Lösung in Krystallen gewinnen lasse,<sup>2</sup> ferner von Rhodiumchlorid  $Rh_2Cl_6$ , sowie endlich von verschiedenen gasförmigen nitrosen und gechlorten Produkten, analog solchen, wie sie bei der Reaktion von Königswasser auf Ammoniak oder Salmiak entstehen.<sup>3</sup>

Nach meinen Erfahrungen zersetzt sich das Chloronitrat durch Wasser einfach unter Bildung vom Salz  $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 3H_2O$ , ohne Auftreten von einem einzigen Gasbläschen, wenn die Lösung ganz neutral; ebenso wenig konnte ich die Bildung von Rhodiumchlorid nachweisen. Diese zersetzende Einwirkung des Wassers auf

<sup>1</sup> Bull. soc. chim. 50, 668.

<sup>2</sup> Durch Abdampfen einer Lösung dieses Salzes entsteht stets das Salz der zweiten Reihe.

<sup>3</sup> . . . . . et en différents produits gazeux qui se dégagent pendant la dissolution; ceux-ci sont constitués par des produits nitrés et chlorés analogues à ceux qui prennent naissance dans la réaction de l'eau régale sur l'ammoniaque ou le chlorhydrate d'ammoniaque.

das Chloronitrat, welche in der von mir früher (loc. cit.) geschilderten Weise verläuft, beruht auf einer Massenwirkung, da umgekehrt aus einer neutralen und konzentrierten Lösung vom Salz der ersten Reihe auf Zusatz von salpetersaurem Ammon wieder Krystalle des Chloronitrats entstehen. Daher läßt sich auch dieses Salz durch Umkrystallisieren aus Wasser weder reinigen, noch wieder erhalten, da stets nur das Salz der ersten Reihe, meistens mit dem der zweiten Reihe gemengt, auskrystallisiert. Diese Eigentümlichkeit der beschriebenen Rhodiumdoppelsalze je nach Beschaffenheit, Konzentration, Temperatur, Säuregehalt u. a. m. der Lösungen, bald in dieser, bald in jener Form oder als ein Gemenge aller drei Salze zur Ausscheidung zu gelangen, erschwert die Verarbeitung rhodiumhaltiger Lösungen, falls man die Gewinnung eines der betreffenden Salze in möglichst reinem Zustande anstrebt.

Denn erinnert man sich der Bedingungen, unter denen allgemein die Gewinnung oder Trennung der Platinmetalle in der Form von Doppelsalzen mit Chlorammonium vor sich geht, so wird man es in der Regel mit einer mehr oder minder Königswasser enthaltenden salzsauren Lösung zu thun haben. Denn da das Rhodium und Iridium in der Lösung, wie sie nach dem Aufschließen der Rückstände mit Chlornatrium und Chlor erhalten wurde, ursprünglich als Sesquichloride vorhanden und in dieser Form miteinander isomorphe Doppelsalze bilden, welche nicht zur Trennung beider Metalle geeignet sind, so wird bekanntlich die Lösung zuvor durch Zusatz von Salpetersäure oder Königswasser oxydiert, wodurch nur das Iridiums Sesquichlorid beim Erwärmen in eine höhere Chlorstufe  $\text{IrCl}_4$  übergeht, in der es, wie das Platinchlorid, mit Salmiak den schwerer löslichen Iridiumsalmiak bildet, während das Rhodiumsesquichlorid unverändert bleibt.<sup>1</sup> Die Oxydation zu Iridiumchlorid  $\text{IrCl}_4$  ist durch eine deutliche Braunfärbung der vorher reiner rot gewesenen Flüssigkeit charakterisiert. War letztere nicht zu verdünnt, so scheidet sich der Iridiumsalmiak (vielleicht auch das Ruthenium) zum größten Teil nach dem Erkalten während des

<sup>1</sup> Doch scheint dieses in sehr konzentrierter Lösung bei viel Salpetersäure und höherer Temperatur ebenfalls eine noch unbekannte, vielleicht dem Platin- resp. Iridiumsalmiak entsprechende schwer lösliche Verbindung einzugehen. Jedenfalls wird eine konzentrierte Rhodiumchlorid und Salmiak enthaltende Lösung durch Zusatz von viel starker Salpetersäure beim Erhitzen zersetzt, indem sich ein schmutzig braunes Pulver von unbekannter Zusammensetzung ausscheidet.



Stehens als fein krystallinisches dunkles Pulver aus, welches rotbraun gefärbt, falls ihm, wie es häufig vorkommt und ich oben angedeutet, Rhodium als Salz der zweiten Reihe beigemischt ist, oder fast schwarz, je reiner es ist.

Aus der vom Iridiumsalmiak abfiltrierten, meist braunroten Flüssigkeit scheidet sich nun das Rhodium nach weiterem Konzentrieren als eines der drei genannten Salze aus und zwar, eine genügende Menge von Salmiak in der Lösung vorausgesetzt, je nach folgenden Umständen. Enthielt die Lösung nicht viel Königswasser und keinen grossen Überschuss von Salzsäure, so wird im allgemeinen nach dem Abdampfen und Erkalten zumeist das Salz der zweiten Reihe  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  in den obenbeschriebenen charakteristischen dunkelbraunroten krystallinischen Krusten oder als braunrotes helleres Pulver ausgeschieden. War von Anfang an ein grosser Überschuss von Salzsäure vorhanden, so wird nach dem Konzentrieren und namentlich, wenn dies anhaltend und unter zeitweiligem Zusatz von starker Salzsäure geschieht, die Farbe der Lösung aus Braunrot in rein Himbeerrot übergehen und während des Erkaltes fast nur Nadeln und Säulen des Salzes der ersten Reihe  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  auskrystallisieren. Enthielt die Lösung endlich genug Salzsäure und viel Königswasser, so schäumt sie stark während des Eindampfens, wodurch leicht ein Verlust durch Verspritzen entsteht, und hat diese Einwirkung des Königswassers bei Gegenwart von genügend Salmiak lange genug angehalten und ist die Farbe der Lösung rein himbeerrot bis violettrot geworden, so scheiden sich beim Erkalten glitzernde Schuppen resp. sechsseitige Tafeln des Chloronitrats aus. Unter allen Umständen thut man am besten, die Konzentration der Rhodiumlösung durch zeitweise Entnahme von Tropfen, deren krystallinische Ausscheidung man unter dem Mikroskop betrachtet, genau zu verfolgen; darin allein hat man das einzige untrügliche Kriterium dafür, welches von den drei Salzen entsteht oder zu erwarten ist, und was man zu thun hat, falls man das eine oder andere besonders erhalten will.

Nach dem Gesagten ist es klar, dass man sehr häufig alle möglichen Krystalle unter dem Mikroskop vorfindet und in der Lösung ein Gemenge verschiedener Metallsalze anzunehmen geneigt sein wird, während die Lösung beinahe rein oder nur Rhodium allein enthalten kann, wie man sich wirklich an einer aus nachweisbar reinem Rhodiumsalz bereiteten Lösung überzeugen kann, je nachdem man die Versuche mit ihr unter Vorwalten einer der

drei eben geschilderten Bedingungen anstellt. In solchen Fällen wird man bei aufmerksamem Beobachten der Krystallisation eines Tropfens unter dem Mikroskop von den Rändern aus ein undeutliches Gewirr verschiedener Krystalle sehen, welche hauptsächlich aus dem Salz der zweiten Reihe bestehen, hie und da durchsetzt von einer dunkler roten Säule des Salzes erster Reihe; diesen gesellen sich aber sehr bald nach der Mitte des Tropfens hin grofse sechsseitige hellrote, durchsichtige Tafeln zu, welche aber nach einiger Zeit — oft auch sehr schnell — von Nadeln und Säulen des Salzes erster Reihe durchsetzt und verzehrt werden, so dafs nach längerem Verweilen in dem flüssigen Rest des Tropfens allmählich fast alle Tafeln zerfressen werden, indem sich in ihrer Nähe in dem Masse, als jene schwinden, dicke, schön ausgebildete Säulen vom Salz der ersten Reihe ausbilden. Dabei ist keine Gasentbindung zu bemerken. Übrigens habe ich diese interessante Umwandlung von einem Krystall in einen anderen von ganz verschiedener Form bereits in meiner früheren Abhandlung so genau wie möglich geschildert, so dafs ich darauf verweisen kann.

Ich habe an dieser Stelle, selbst auf die Gefahr hin, Bekanntes zu wiederholen, eine eingehendere Beschreibung der bei der Ausscheidung der Rhodiumsalze einzuhaltenden Bedingungen nebst anderen Einzelheiten gegeben, weil damit eine andere Beobachtung zusammenhängt, welche, noch bevor ich mich durch die Stickstoffbestimmung nach DUMAS und durch die direkte Synthese davon überzeugt hatte, dafs jenes neue Rhodiumsalz wirklich ein Chloronitrat sei, mich dazu bestimmte, so lange an der Meinung festzuhalten, jenes in sechsseitigen Tafeln krystallisierende Salz stelle, wie die beiden anderen erster und zweiter Reihe, ebenfalls nur ein Doppelsalz von anderer Zusammensetzung vor. Ich meine nämlich die unzählige mal an verschiedenen Rhodiumlösungen, mögen sie nur dies Metall allein oder mit anderen Platinmetallen gemengt enthalten, beobachtete Thatsache des Auftretens von genau denselben sechsseitigen Platten und Tafeln in Fällen, wo in der Lösung absolut keine Spur von Salpetersäure oder Königswasser vorhanden war.

Auch diese Beobachtung läfst sich am besten entweder mit den reinen Salzen der ersten und zweiten Reihe unter dem Mikroskope machen, wenn man sie entweder in konzentrierter Lösung oder besser direkt in trockenem Zustande mit Salzsäure kurze Zeit auf dem Objektgläschen erwärmt und möglichst schnell unter das



Mikroskop bringt. Aber auch mit bloßem Auge erkennt man leicht die vorherrschende Bildung von glänzenden Schuppen und Tafeln, wenn man eine gröfsere Menge der die Rhodiumdoppelsalze, aber keine Spur Salpetersäure oder Königswasser enthaltenden Lösung längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure digeriert und damit konzentriert. Ein Tropfen erstarrt nach dem Erkalten unter dem Mikroskop oft zu einem fast homogenen Krystallmagma aus theils einzeln ausgebildeten, theils vielfach sich durchkreuzenden oder konzentrisch zu Gruppen verwachsenen durchsichtigen hellroten sechsseitigen Tafeln; doch dauert diese Erscheinung homogener Krystalle nicht lange, denn schon fast im Moment ihrer Ausscheidung mengen sich immer schneller oder langsamer Säulen des Salzes der ersten Reihe bei, deren Zahl bald dermafsen zunimmt, dafs an ein Trennen der einzelnen Krystalle nicht zu denken ist. Es ist mir bis jetzt, trotz vielfach modifizierter Versuche, nicht gelungen, den Moment abzapassen, da nur sechseckige Tafeln auskrystallisierten; stets waren sie bereits mehr oder minder stark von den Nadeln und Säulen des anderen Salzes durchsetzt, in welche schliesslich fast alle Tafeln zerfallen oder umgewandelt werden. Diese Umwandlung ist offenbar abhängig von der Konzentration der Lösung, welche mit zunehmender Ausscheidung von Krystallen wässeriger wird; Wasser aber zersetzt gerade, wie oben gezeigt ist, auch das Chloronitrat ganz in derselben Weise. Doch sind mir auch Fälle vorgekommen, in denen sich in einer gröfseren Menge einer solchen Lösung, aus der sich jene sechsseitigen Tafeln anfangs in Massen ausschieden, um dann allmählich zum Salz der ersten Reihe zu werden, sich dennoch nach längerem Stehen, z. B. von ein paar Tagen, wobei die Flüssigkeit wohlbedeckt war, noch eine grofse Menge unveränderter sechsseitiger klarer Tafeln vorfanden.

Es ist demnach wahrscheinlich, dafs beim schnellen Auskrystallisieren von Rhodiumsalz im ersten Moment überhaupt nur sechsseitige Tafeln entstehen, die aber, je nach der Beschaffenheit der Lösung oder Mutterlauge, sofort zu einem Haufen von Säulen zerfallen, wie man es sehr gut an den zumeist in der Richtung der drei Diagonalen des Sechsecks gruppierten und gekreuzten Krystallen des Salzes erster Reihe erkennt.

Das Auftreten dieser dem Chloronitrat absolut ähnlichen sechsseitigen Tafeln kann man sehr deutlich und unfehlbar beobachten, wenn man die Lösung rhodiumreicher Rückstände, wie sie nach dem Aufschliessen mit Chlornatrium und Chlor resultiert, ohne

vorher mit Salpetersäure zu oxydieren, also bei Abwesenheit jeder Spur Königswasser, nach der Ausscheidung des Überschusses von Chlornatrium durch rauchende kalte Salzsäure, mit Chlorammonium versetzt und konzentriert; stets beobachtet man unter dem Mikroskop jene klaren, oft grossen sechsseitigen Tafeln, welche sich, wie es scheint, gerade in weniger reinen Lösungen oder solchen, die noch andere metallische Beimengungen nebst Salzen, wie Chlorammonium und Chlornatrium enthalten, zu grösseren Individuen ausbilden und auch länger unverändert bleiben.

Offenbar ist dies Salz schon von CLAUS beobachtet worden; er muß es aber als Salz der zweiten Reihe angesehen haben, da er bei der Beschreibung des letzteren (*Beitr.* 73) bemerkt, es krystallisiere in kurzen Prismen oder sechsseitigen Tafeln.

Da, wie ich oben bemerkt, diese vorübergehende Umwandlung in sechsseitige Tafeln auch mit den reinen Doppelsalzen der ersten und zweiten Reihe (bei letzterem namentlich gut auf Zusatz von wenig Salmiak) allein unter Einwirkung von Salzsäure vor sich geht, und weder hinsichtlich der Färbung, Krystallform noch der übrigen Eigenschaften zwischen diesen bei Abwesenheit von Salpetersäure resp. Königswasser entstandenen sechsseitigen Krystallen und denen des Chloronitrats auch der geringste Unterschied existiert, so habe ich anfangs geglaubt, auch jene längst bekannten Doppelsalze könnten einen Teil des Stickstoffs in anderer Form, als nur Chlorammonium enthalten. Ich habe zu dem Zwecke mit dem reinen, vorher analysierten Salz der zweiten Reihe eine Bestimmung des Stickstoffs nach DUMAS ausgeführt, nachdem zuvor in der vollständigen Analyse der Stickstoff als Ammoniak bestimmt worden war. Man sieht aber, dafs, wie auch zu erwarten stand, die als  $\text{NH}_4$  gefundene Menge, auf N berechnet, ziemlich gut mit dem Resultat der direkten Bestimmung nach DUMAS übereinstimmt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet nach der Formel	Gefunden	
$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$		
Rh = 30,80 %	31,32 %	31,36 %
Cl = 53,06 %	52,65 %	—
N = 8,37 %	—	8,32 %
oder als $\text{NH}_4$ = 10,76 %	10,70 %	—

Da ferner beim Kochen der Lösung dieses Salzes zweiter Reihe mit Salzsäure bei Gegenwart von Salmiak das Salz der ersten Reihe entsteht, so ist es selbstverständlich, dafs auch letzteres



den Stickstoff in keiner anderen Form, als Chlorammonium, enthalten kann.

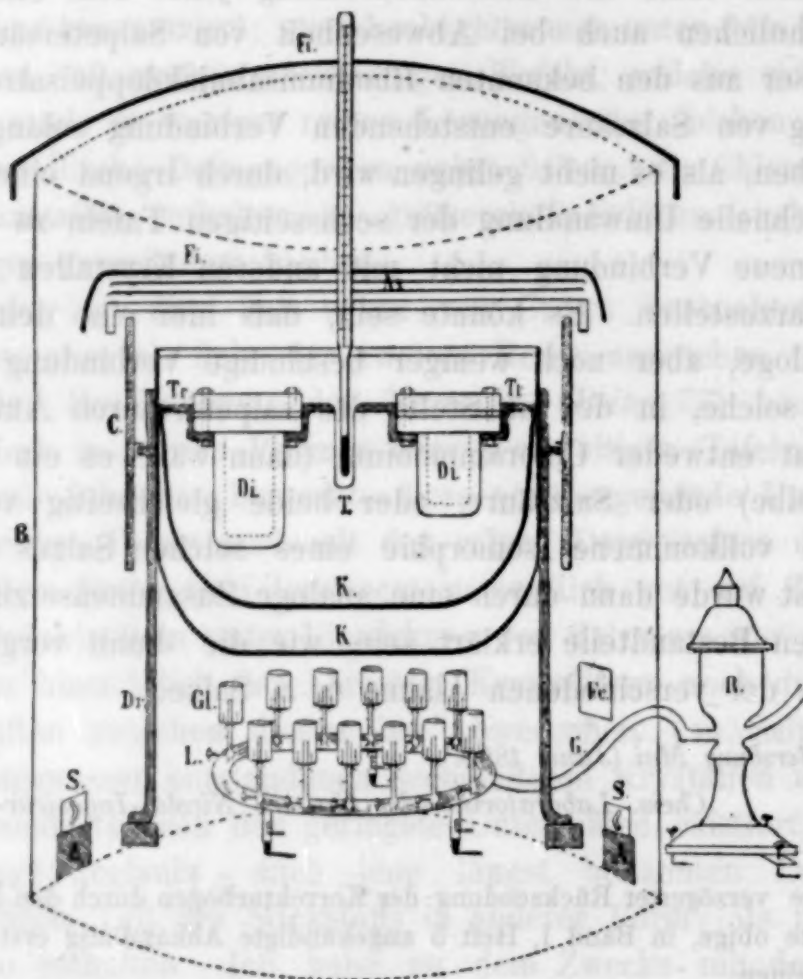
Demnach muß die Zusammensetzung jenes dem Chloronitrat absolut ähnlichen auch bei Abwesenheit von Salpetersäure oder Königswasser aus den bekannten Rhodiumsalmiakdoppelsalzen durch Einwirkung von Salzsäure entstehenden Verbindung solange unbekannt bleiben, als es nicht gelingen wird, durch irgend einen Kunstgriff die schnelle Umwandlung der sechsseitigen Tafeln zu verhüten und die neue Verbindung nicht mit anderen Krystallen gemengt für sich darzustellen. Es könnte sein, daß hier eine dem Chloronitrat analoge, aber noch weniger beständige Verbindung vorliegt, etwa eine solche, in der an Stelle des salpetersauren Ammons im Chloronitrat entweder Chlorammonium (dann wäre es ein Salz der dritten Reihe) oder Salzsäure, oder beide gleichzeitig vorhanden sind. Die vollkommene Isomorphie eines solchen Salzes mit dem Chloronitrat würde dann durch eine analoge Zusammensetzungsweise der näheren Bestandteile erklärt sein, wie die damit vergleichbare Isomorphie der verschiedenen Alaune u. a. Salze.

*St. Petersburg Mai (Juni) 1892.<sup>1</sup>*

*Chem. Laboratorium der Kaiserl. Nicolai-Ingenieur-Akademie.*

---

<sup>1</sup> Infolge verzögerter Rücksendung der Korrekturbogen durch den Herrn Verfasser konnte obige, in Band I, Heft 5 angekündigte Abhandlung erst in diesem Hefte erscheinen. G. K.



### Erklärung der Abbildung.

*Di* Die Digestoren. *K* Zwei ineinander gesenkte schmiedeeiserne Kessel.

*Dr* Dreifuß. *Tr* Trägerplatte. *T* Thermometerhülse.

*L* Lampe aus 18 Bunsenbrennern bestehend. (Sechs Brenner des inneren Kreises fehlen in der Zeichnung.)

*Gl* Glimmercylinder. *G* Gasleitungsrohr.

*R* Gasdruckregulator von JAMES STOTT. (Die von STOTT angegebene, die Rolle eines Verschlusses spielende Quecksilbermenge erwies sich für den in Dorpat herrschenden Gasdruck (20—40 mm) als viel zu gering und wurde deshalb nahezu vervierfacht (es wurden im ganzen für den Regulator No. 2 ca. 1600 g Quecksilber verwandt), und erst dann liefs die Wirkung kaum mehr zu wünschen übrig.)

*B* Blechmantel mit Filz umgeben.

*Fe* Glimmerfenster in demselben zur Beobachtung der Flammenhöhe.

*A* Für Luftzutritt sorgende Ausschnitte. *S* Schieber.

*C* Mit Infusorienerde gefüllter Blechcylinder. *As* Asbestplatten. *Fi* Filzkappe.



## Mineralchemische Studien.

Von

ST. J. THUGUTT in Dorpat.

Mit 1 Figur im Text.

### I. Mitteilung.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden in kupfernen, mit Platineinsätzen versehenen Digestoren ausgeführt. Zwei Digestoren von je 180 ccm Inhalt haben eine Wandstärke von 25 mm, bei einer Lochtiefe von 125 mm und 50 mm im lichten Durchmesser; der dritte, 520 ccm fassende Digestor hat 19 mm, 140 mm und 80 mm in entsprechenden Dimensionen. Der Verschluss wird durch einen zwischen dem Deckel und dem Rande des Gefäßes eingepaßten Dichtungsring aus Blei bewerkstelligt. Der 25 resp. 28 mm starke Deckel wird vermittelt vier resp. drei stählernen Mutterschrauben aufgedrückt.

Die Erwärmung der Kupfergefäße wurde nicht direkt, sondern in einem ein doppeltes Luftbad repräsentierenden Digestorium vorgenommen.

Die Einrichtung desselben veranschaulicht die nebenstehende Abbildung.

Über 230° zu erhitzen, ist, bei der Anwendung von Blei als Verschlussmittel, nicht ratsam, indem oft, besonders beim Abkühlen, in dem sich zusammenziehenden Bleie Poren entstehen, durch welche der unter Druck stehende Inhalt leicht herausgeschleudert wird. Schon bei 260° leistet das erweichende Blei dem stattfindenden Dampfdrucke keinen Widerstand.

Um den einwirkenden Lösungen einen möglichst leichten Zutritt zu den betreffenden Substanzen zu gewähren, wurden letztere auf mehreren in die Digestoren hineingesenkten Platinetagen ausgebreitet.

Außer diesem Digestorium stand mir noch ein anderes, vier Gefäße von je 60 ccm Inhalt enthaltendes, dank der zuvorkommenden Bereitwilligkeit des Herrn Direktors des Chemischen Instituts Professor Dr. C. SCHMIDT, zur Verfügung.

### I. Die Sodalithgruppe.

Zweck der nachstehenden Versuche war, möglichst verschiedene Natronsalze mit dem Silikate  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$  zu verbinden, um auf diesem Wege Aufschluss über die Rolle dieser Salze in den betreffenden Sodalithen zu erlangen. Die Möglichkeit einer Addition von Natriumchlorid, Jodid, Carbonat, Sulfat, Chromat, Borat, Nitrat, Phosphat und Sulfhydrat wurde zwar schon 1883 von LEMBERG<sup>1</sup> dargethan, zum Ausgangspunkte dienten aber sehr verschiedene Minerale, wie die Feldspäthe, deren Vertreter und Hydrate, Kaolin

<sup>1</sup> Z. d. d. G. G. (1883), 579 ff.

und amorphe, mit kieselsaurem Natron vermengte Thonerde; das so erhaltene Material war eines direkten Vergleiches nicht fähig, um so mehr, als bei verschiedenen Versuchen verschiedene Temperatur und verschiedene Konzentration angewandt wurde. Eine erneuerte Untersuchung der Sodalithreihe erschien schon aus diesem Grunde als geboten.

Als Ausgangspunkt diente mir bei allen Sodalithen der Kaolin, die Temperatur schwankte um 200° herum, die Konzentration war nicht in allen Fällen konstant, schwankte jedoch nur unerheblich.

Es wird vielleicht nicht unzweckmäfsig sein, für alle in diesem Abschnitte zu besprechenden Silikate den Gruppennamen Sodalith beizubehalten und nur durch vorangesetzte Bezeichnungen der hinzuzugedruckten Salze dieselben voneinander zu unterscheiden. Der Sodalith par excellence würde dann Chloridsodalith, seine Analoga Bromid- und Jodidsodalith heifsen. Der Sulfatsodalith würde dem Nosean entsprechen, der Carbonatsodalith dem Cancrinit u. s. w. Es wird dabei vorausgesetzt, dafs die Silikat-, sowie die Salzbase immer Natrium ist. Wird letzteres durch eine andere Base ersetzt, so mufs diese Änderung in einer entsprechenden Bezeichnung ihren Ausdruck finden: wir hätten z. B. einen Calcium-Carbonatsodalith, Kalium-Chloridsodalith u. dergl. Sind zwei verschiedene Basen vorhanden, so müssen beide ausgedrückt werden. Auf den ersten Blick mögen diese Namen etwas lang erscheinen, man bedenke aber, dafs die organische Chemie sich noch längerer Ausdrücke bedient. Das Ideal einer chemischen Nomenklatur ist, ein jedes Individuum nach dessen chemischer Konstitution zu benennen. Nur wenn letztere unbekannt ist, wird zu irgend einem nichtssagenden Namen, als Notbehelf, gegriffen. In der Mineralogie ist der Übergang zur chemischen Nomenklatur ein lange empfundenes Bedürfnis; derselbe könnte jetzt an einer grofsen Zahl von Mineralen vollzogen werden, und zwar an Sulfiden, Oxyden, Haloidsalzen, Nitraten, Boraten, Carbonaten, Sulfaten und deren Doppelverbindungen, während die so wenig erforschten Silikate bei ihren alten Bezeichnungen vorläufig beharren müssen.

1. Natronnephelinhydrat. No. 1. Kaolin von Karlsbad, 1883 von LEMBERG analysiert (l. c., pag. 577), einer erneuerten Analyse unterworfen, erwies sich als rein genug, besonders für diejenigen Versuche, wo konzentrierte alkalische Lösungen zur Anwendung gelangten.



No. 1a entspricht der Formel  $\text{H}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

	No. 1	No. 1a
$\text{H}_2\text{O}$	13.93	13.94
$\text{SiO}_2$	46.07	46.50
$\text{Al}_2\text{O}_3$	37.94	39.56
$\text{CaO}$	0.27	
$\text{K}_2\text{O}$	0.80	
$\text{R}^1$	1.39	
	<hr/> 100.40	<hr/> 100

Da den Ausgangspunkt der ganzen Sodalithreihe das Silikat  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$  bildet, so wurde zunächst dieses nach dem von LEMBERG<sup>2</sup> angegebenen Verfahren dargestellt. Es wurden 35 g Kaolin mit 16.8 g Natriumhydroxyd<sup>3</sup> und 105 ccm Wasser 100 Stunden lang bei 213—220° erhitzt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt bestand zum größten Teil aus Krystallen, daneben aus Longuliten, Margariten und Globuliten und wenigen amorphen Flocken, die leicht durch Schlämmen getrennt werden konnten. Die größten, nur sehr vereinzelt vorkommenden Krystallsäulchen waren 0.2458 mm lang, bei einer Breite von 0.0614 mm. Die Länge der die Hauptmasse bildenden Krystalle schwankte zwischen 0.0532 und 0.076 mm, die Breite zwischen 0.0171 und 0.0266 mm. Die Doppelbrechung war deutlich, doch nicht besonders stark ausgesprochen, Auslöschung — gerade, Krystallsystem rhombisch, die häufigste Formenkombination:  $\infty \dot{P} \infty$ ,  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $m \dot{P} \infty$ , daneben  $\infty P$ ,  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $P$ ; die Zwillings- resp. Vierlingsbildung — gar nicht selten, wobei  $\infty P$  die Zwillingssebene bildete. In verdünnter Salzsäure lösten sich die Krystalle klar auf. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus No. 2.

	No. 2	No. 2a
$\text{H}_2\text{O}$	7.25	7.34
$\text{SiO}_2$	39.28	39.15
$\text{Al}_2\text{O}_3$	33.20	33.28
$\text{Na}_2\text{O}$	20.27	20.23
	<hr/> 100	<hr/> 100

Zur Analyse wurde hier, sowie in allen übrigen Fällen 1 g des lufttrockenen Materials verwandt. Diese Zahlen stimmen mit den von LEMBERG (l. c.) erhaltenen gut überein. In Bezug auf den Wassergehalt läßt sich auf Grund derselben jedoch keine befriedigende

<sup>1</sup> R bedeutet den in konzentrierter Schwefelsäure unlöslichen Rückstand.

<sup>2</sup> Z. d. d. G. G. (1887), 562.

<sup>3</sup> Chlor- und Schwefelsäure frei. Die Beschickung des Digestors muß sehr rasch geschehen, da sonst die Kohlensäure der Luft die Bildung von Carbonat-sodalith veranlassen würde.

Formel ableiten. Erst bei einer anderen Gelegenheit (No. 41) erhaltene, bedeutend grössere und schön ausgebildete Krystalle ermöglichten eine endgültige Entscheidung. Die Wahl lag zwischen der Formel  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ , welche 7.34% Wasser verlangt, und der Formel  $5(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O}$  mit 7.07% Wasser. Es zeigte sich, daß die erstere Formel No. 2a die richtige ist. Der gefundene Wassergehalt stimmte mit dem berechneten bis auf 0.01% genau überein. Ein Teil des Krystallwassers in No. 2 ist bedeutend lockerer gebunden, als der übrigbleibende Rest, was an ausgelesenem, besonders schönem Materiale festgestellt werden konnte. Nach 22stündigem Stehen im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure büßt das Silikat fast genau eine Molekül Krystallwasser ein: 1.50% sind gefunden, 1.47% werden verlangt. Nach weiteren 24 Stunden gehen noch 0.12% Wasser fort, worauf selbst nach längerem Stehen im Exsiccator, keine Veränderung mehr wahrgenommen wird. Die Krystalle verlieren dabei weder Glanz noch Durchsichtigkeit. Auf zwei Stunden dem Luftzutritt überlassen, nehmen dieselben zwei Drittel des verlorenen Wassers wieder auf. Zwanzig Minuten bei 115° C. erwärmt, bleibt das, schon einer Molekel Wasser beraubte Silikat so gut wie unverändert, erst im Laufe von zwei Stunden bei 170—200° erhitzt, verliert es die zweite Molekel Wasser, nach weiteren neun Stunden bei 250—280° die dritte und vierte und über 300° die letzte Molekel. Beim Betupfen mit Wasser tritt bis auf 0.6% Wiederhydratation ein, doch ohne wahrnehmbare Erwärmung.

Mit CLARKES Hydronephelin<sup>1</sup> hat dieses Silikat nichts gemeinsames. Ob es nach dem Entwässern mit dem hexagonalen Natronnephelin DÖLTERS<sup>2</sup> identisch ist, kann durch weitere Untersuchungen erst entschieden werden. Die Deutung desselben als Natronnephelinhydrat erscheint gar nicht unwahrscheinlich. Die Verschiedenheit der Krystallform spricht noch nicht dagegen. Der Übergang von einer höheren zur niedrigeren Symmetrie, durch stattgefundene Wasseraufnahme allein, ist eine nicht so selten beobachtete Erscheinung.

Der wasserfreie Natronnephelin wurde schon von GMELIN 1828 bei Gelegenheit der Ultramarindarstellung erhalten. Später erhielten denselben FOUQUÉ und LÉVY<sup>3</sup> durch Zusammenschmelzen von

<sup>1</sup> Amer. Journ. sc. (1886), 31, 265. <sup>2</sup> Zeitschr. Kryst. (1884), 9, 321.

<sup>3</sup> C. R. 16. Dez. 1878 und Synth. min. roch. (1882), 156.



Kieselsäure, Thonerde und kohlsaurem Natron, dann P. G. SILBER<sup>1</sup> durch Erhitzen von Kaolin mit kohlsaurem Natron. Aus dem Verhalten gegenüber der gasförmigen Salzsäure und dem Silbernitrat folgerte SILBER, daß das Molekulargewicht des Natronnephelins verdreifacht werden muß. GORGEU<sup>2</sup> erhielt letzteren durch Glühen von Kaolin mit Kochsalz, doch war das Produkt amorph und ein wenig chlorhaltig.

2. Chloridsodalith. Derselbe wurde von LEMBERG<sup>3</sup> auf sehr verschiedenem Wege erhalten: durch Zusammenschmelzen von Elaeolith mit Chlornatrium bei heller Rotglut; das Produkt war an Kieselsäure reicher als gewöhnlich, die Chlornatriummenge betrug 7.56%; durch Zusammenschmelzen von  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$  mit Chlornatrium und von Hauyn mit Chlornatrium; im ersten Falle wurden 9.16% Natriumchlorid aufgenommen, im zweiten war der Prozeß nicht zu Ende geführt, doch konnten gut ausgebildete Sodalithwürfel wahrgenommen werden. Hydrochemisch stellte LEMBERG<sup>4</sup> den Sodalith dar durch Behandlung von Kaolin, zu Glas geschmolzenem Orthoklas, Adular, Analcim, Leucit, Eudnophit, Elaeolith, Brevicit mit zwanzigprozentiger Natronlauge, die mit Chlornatrium gesättigt war. Der Natriumchloridgehalt der erhaltenen Produkte schwankte zwischen 10.22 und 11.32%, der Wassergehalt dagegen zwischen 3.60 und 0.94%, und zwar so, daß, je höher der Wassergehalt, desto geringer die hinzuaddierte Kochsalzmenge war. Ähnliche Reziprozität wurde auch beim Chloridsodalith von DITRÓ beobachtet, worüber unten. Bei der Behandlung von Aluminiumhydroxyd mit einfach kieselsaurem Natron und Kochsalzlösung erhielt LEMBERG neben einem Sodalith noch Analcim als Nebenprodukt; geschmolzener Elaeolith mit Chlornatriumlösung behandelt, ergab ein kieselsäurereicheres, stark wasserhaltiges (7.80% Wasser) Produkt, das 7.25% NaCl enthielt; schließlich ein künstliches basisches Natronsilikat ( $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 0.86 : 1 : 2 : 4$ ) einer analogen Behandlung unterworfen, nahm 10.12% Chlornatrium auf, während der Wassergehalt auf 1.90% herabging. — Die von KOCH<sup>5</sup> 1881 ausgeführten Versuche bestätigen die Möglichkeit einer Chlornatriumaddition zum Elaeolith: Elaeolith von DITRÓ mit Chlornatrium

<sup>1</sup> Berl. Ber. (1881), 14, 941.

<sup>2</sup> Ann. Chim. Phys. (1887), [6], 10, 145.

<sup>3</sup> Z. d. d. G. G. (1876), 601 ff.; (1883), 589 ff.

<sup>4</sup> Z. d. d. G. G. (1883), 582 ff., 592; (1887), 596; (1885), 964.

<sup>5</sup> N. J. f. Min. I. B. B. 152.

geschmolzen, nahm 1.963% Chlor auf; 0.338 g Elaeolith ein Jahr mit Natriumchloridlösung behandelt, sollen 3.241% Chlor aufgenommen haben. Letztere Zahl erscheint etwas fraglich, falls der Versuch bei Zimmertemperatur angestellt sein sollte; die zum Versuche genommene Elaeolithmenge war außerdem sehr gering, was den Fehler bei der Analyse nicht unerheblich vergrößern muß.<sup>1</sup> — 1887 gelang es GORGEU,<sup>2</sup> aus vier Teilen Kaolin und drei Teilen Chlornatrium bei Rotglut, unter gleichzeitiger Salzsäureentwicklung, ein 1.5% NaCl führendes Silikat zu erhalten. Durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Chlornatrium und kohlensaurem Natron auf Muskovit bei 500° erhielten 1890 C. und G. FRIEDEL<sup>3</sup> gut entwickelte Würfel mit Rhombendodekaeder von Sodalith mit 10.49% Chlornatrium.

Werden je 40 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Chlornatrium<sup>4</sup> mit 150 ccm Wasser 74 Stunden bei 211—213° erhitzt, so bildet sich ein aus Globuliten bestehendes, in verdünnter Salzsäure klar lösliches Produkt No. 3.

No. 3a entspricht der Formel:  $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Es ist sehr möglich, daß durch wiederholte Behandlung von No. 3 mit einer passend konzentrierten Chlornatriumlösung ein ganz wasserfreies Produkt sich erzielen ließe.

Trotz vieler Bemühungen konnte ein ebenso chlorreicher Sodalith pyrochemisch nicht erhalten werden. Es wurden 6 g des entwässerten Natronnephelinhydrates No. 2 in 40 g schmelzenden Chlornatriums eingetragen<sup>5</sup> und unter häufigem Umrühren vier Stunden lang bei Hellrotglut behandelt; nach dem Auswaschen des überschüssigen Chlornatriums mit heißem Wasser zeigte das zurückgebliebene Silikat einen Chlornatriumgehalt von 8.87%. Bei einem zweiten Versuche wurden 12 g desselben Natronnephelins einer eben solchen Behandlung unterworfen mit dem Unterschiede, daß die Abkühlung nicht plötzlich geschah, sondern die Flamme allmählich während einer halben Stunde immer kleiner und kleiner gemacht wurde. No. 4 giebt die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes.

<sup>1</sup> Nach LEMBERG setzt sich der nicht geschmolzene Elaeolith auch bei höherer Temperatur mit Kochsalzlösung kaum um.

<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* [6], 10, 145.

<sup>3</sup> *C. R. I.* 110, 1170.

<sup>4</sup> Etwas schwefelsäurehaltig.

<sup>5</sup> In kleinen Portionen, um Klumpenbildung zu verhindern.



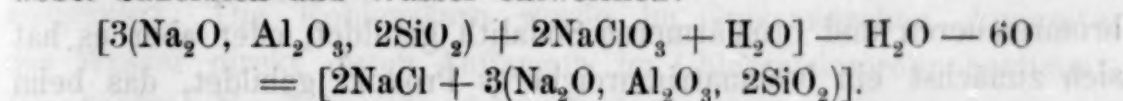
Die Hauptmasse von No. 4 war amorph; gut ausgebildete Würfel traten nur spärlich auf.

No. 4a entspricht der Formel:  $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{NaCl}$ .

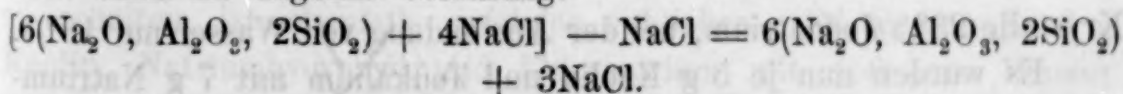
	No. 3	No. 3a	No. 4	No. 4a
H <sub>2</sub> O	1.60	1.82	0.37	
SiO <sub>2</sub>	36.45	36.49	38.60	38.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.40	31.01	31.95	32.57
Na <sub>2</sub> O	19.41	18.85	19.48	19.80
NaCl	11.14	11.83	9.60	9.32
	100	100	100	100

Zur Chlorbestimmung wurde der Chloridsodalith in Flußsäure und Salpetersäure gelöst, auf 24 Stunden an einem kühlen Ort abgestellt (bei Zimmertemperatur könnte sich ein kleiner Teil Salzsäure verflüchtigen), die ausgeschiedenen Kieselfluoride im Platintrichter durch ein in Flußsäure gewaschenes Filter abfiltriert, mit Silbernitrat gefällt und mit dem Niederschlage, wie üblich, verfahren.

Der chlorreichere Chloridsodalith wird erhalten, indem man den Chlorat- resp. Perchloratsodalith<sup>1</sup> bei Rotglut vorsichtig erhitzt, wobei Sauerstoff und Wasser entweichen:



In der Natur kommen beide Chloridsodalithmodifikationen No. 3a und No. 4a vor. Aus obigen Versuchen darf keineswegs geschlossen werden, daß die eine Modifikation hydatogenen, die andere pyrogenen Ursprungs sei, um so mehr, als es sich erwiesen hat,<sup>2</sup> daß das Silikat No. 3 bloß metamer mit manchen natürlichen Sodalithen ist. — Soll zwischen 3a und 4a eine genetische Beziehung bestehen, indem z. B. der chlorärmere Sodalith 4a von dem chlorreicheren<sup>3</sup> 3a durch Abspaltung von Chlornatrium entstanden gedacht wird, so muß das Molekulargewicht beider vergrößert (von 3a verdoppelt, von 4a verdreifacht) werden. Den Vorgang der Kochsalzabspaltung veranschaulicht dann die folgende Gleichung:



3. Bromidsodalith. GORGEU<sup>4</sup> stellte denselben dar durch Schmelzen von Kaolin mit Natriumbromid, wobei 2 bis 4% des letzteren vom Silikate zurückgehalten wurden.

<sup>1</sup> Siehe unten Abschnitt 6 und 9.

<sup>2</sup> Siehe unten.

<sup>3</sup> Den Wassergehalt außer acht lassend.

<sup>4</sup> *Ann. Chim. Phys.* (1887), [6], 10, 145.

Erhitzt man nun je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Bromnatrium mit 30 ccm Wasser 75 Stunden bei 185—195°, so erhält man ein amorphes, in verdünnter Salzsäure bis auf einige unzersetzt bleibende Kaolinflocken klar lösliches Produkt No. 5, dem vereinzelt doppelbrechende Körner beigemengt sind.

Zur Brombestimmung wurde No. 5 in Flusssäure und Salpetersäure gelöst und nach der Entfernung der ausgeschiedenen Kieselfluoride mit Silbernitrat gefällt.

	No. 5	No. 5a.
H <sub>2</sub> O	2.14	1.76
SiO <sub>2</sub>	33.74	35.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.29	29.86
Na <sub>2</sub> O	18.39	18.16
NaBr	16.71	15.08
	<u>100.27</u>	<u>100</u>

Das erhaltene Produkt No. 5 ist bromnatriumreicher, als der Formel No. 5a:  $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 3\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Entweder hat sich von vornherein in No. 5 ein Gemenge von einem bromreicheren und bromärmeren Sodalith gebildet, oder aber es hat sich zunächst ein bromnatriumreicheres Produkt gebildet, das beim Auswaschen einen Teil des Bromnatriums abgibt. Nach den Versuchen von GORGEU über Jodidsodalith (l. c.) zu urteilen, erscheint letzteres mehr wahrscheinlich.

4. Jodidsodalith. Der Jodidsodalith wurde von LEMBERG<sup>1</sup> erhalten durch Einwirkung dreißigprozentiger, mit Jodnatrium gesättigter Natronlauge auf Analcim bei einer Temperatur von 100°. Der Wassergehalt betrug 1.87%, die Jodnatriummenge 21.83%. — GORGEU<sup>2</sup> ging von Kaolin aus und behandelte denselben mit 20 Teilen Jodnatrium eine halbe Stunde bei dunkler Rotglut. Das Produkt war krystallinisch, leicht durch Wasser und weniger leicht durch Alkohol zersetzbar. Beim Waschen mit Alkohol enthielten die Krystalle 23% Jodnatrium, bei der Anwendung von Wasser nur 19%.

Es wurden nun je 5 g Kaolin und Jodkalium mit 7 g Natriumhydroxyd und 30 ccm Wasser 75 Stunden lang bei 185—195° erhitzt, man erhielt ein amorphes Produkt No. 6, das in verdünnter Salzsäure sich ohne Rückstand auflöst. Zur Jodbestimmung wurde No. 6 in Schwefelsäure gelöst und mit Silbersulfat gefällt. Der Wassergehalt wurde aus dem Glühverluste bestimmt, doch geht dabei

<sup>1</sup> Z. d. d. G. G. (1883), 582. <sup>2</sup> l. c.



etwas Jodwasserstoff verloren, indem  $2\text{NaJ} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HJ} + \text{Na}_2\text{O}$  giebt.

	No. 6	No. 6a
$\text{H}_2\text{O}$	2.41	2.44
$\text{SiO}_2$	32.04	32.61
$\text{Al}_2\text{O}_3$	27.82	27.72
$\text{Na}_2\text{O}$	18.14	16.85
$\text{NaJ}$	20.17	20.38
	<hr/> 100.58	<hr/> 100

No. 6a entspricht der Formel:  $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{NaJ} + \text{H}_2\text{O}$ .

5. Einwirkung alkalischer Fluornatriumlösung auf Kaolin. Werden je 6 g Fluornatrium, Natriumhydroxyd<sup>1</sup> und Kaolin mit 30 ccm Wasser 75 Stunden bei 185—195° erhitzt, so erhält man neben spärlichen, an Natronnephelinhydrat erinnernden Kryställchen ein amorphes, in Salzsäure unter Aufbrausen sich lösendes Produkt No. 7, in dem nur Spuren Fluor nachweisbar sind. Die Fluorbestimmung wurde nach der sehr empfindlichen Methode von TAMMANN<sup>2</sup> ausgeführt. Die Kohlensäure wurde im GEISSLERSchen Apparate, das Wasser direkt durch Auffangen im Chlorcalciumrohr bestimmt. Die Analyse No. 7 bezieht sich auf ein Gemenge von einem wasserreicheren Natronnephelinhydrat<sup>3</sup> und einem Carbonatsodalith.

	No. 7	No. 8
$\text{H}_2\text{O}$	11.77	7.45
$\text{SiO}_2$	34.62	39.04
$\text{Al}_2\text{O}_3$	29.78	33.31
$\text{Na}_2\text{O}$	17.74	20.20
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	6.55	
F	0.15	
	<hr/> 100.61	<hr/> 100

Der Versuch, den Fluoridsodalith in einer verdünnteren Lösung zu erhalten, ist ebenfalls erfolglos geblieben. Es wurden je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Fluornatrium mit 150 ccm Wasser 144 Stunden lang bei 213 bis 219° erhitzt.

<sup>1</sup> Die Natronlauge hatte etwas Kohlensäure aus der Luft angezogen, wodurch eine Carbonatsodalithbildung veranlaßt wurde.

<sup>2</sup> FRES. *Zeitschr. anal. Chem.* (1885), 328. Ich bin Herrn Dozenten Dr. TAMMANN für die liebenswürdige Unterstützung bei dieser Bestimmung zu lebhaftem Dank verpflichtet.

<sup>3</sup> LEMBERG, *Z. d. d. G. G.* (1883), 579.

Das Produkt No. 8 bestand aus schönen, mit bloßem Auge schon erkennbaren rhombischen Krystallen von Natronnephelinhydrat. Die Länge derselben betrug 0.13 mm, die Breite 0.045 mm; die tafelförmigen Zwillinge hatten 0.09 mm im Durchmesser. Die Formenkombination blieb dieselbe wie früher (vergl. No. 2). Es wurde nicht weiter untersucht, ob bei der Ausbildung dieser verhältnismäßig großen Krystalle ein höherer Verdünnungsgrad der einwirkenden Lösung, oder die Gegenwart von Fluornatrium, oder ob beide Faktoren zusammen mitthätig gewesen sind. Nach der Analogie mit anderen, später zu besprechenden Versuchen zu schließen, ist letzteres am meisten wahrscheinlich.

Wenn wir bedenken, daß Fluor überhaupt eine Ausnahmestellung unter den Haloiden einnimmt, so kann uns das Ausbleiben der Fluoridsodalithbildung nicht mehr befremden.

6. Chloratsodalith. Der Chloratsodalith No. 9 wurde erhalten durch 55stündiges Erhitzen von je 6 g Kaolin, Natriumchlorat und Natriumhydroxyd mit 50 ccm Wasser bei einer Temperatur von 200—205°.

	No. 9	No. 9a
H <sub>2</sub> O	1.44	0.84
SiO <sub>2</sub>	33.35	33.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.45	28.49
Na <sub>2</sub> O	17.22	17.32
NaClO <sub>3</sub>	19.38	19.82
	<u>99.84</u>	<u>100</u>

Globulitisch ausgebildet, löste sich derselbe in warmer verdünnter Salzsäure unter Chlorentwicklung klar auf; war Jodkalium zugegen, so trat Jodausscheidung ein.

No. 9a entspricht der Formel  $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 4\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Der reine Chloratsodalith ist möglicherweise ganz wasserfrei. Der geringe Wassergehalt von No. 9 erklärt sich einmal dadurch, daß bisweilen nicht alles Krystallwasser im Natronnephelinhydrat durch Natriumchlorat ersetzt wurde, andererseits aber durch die Hygroskopizität des amorphen Produktes. Auf eine dritte Möglichkeit hat schon LEMBERG<sup>1</sup> bei einer anderen Gelegenheit hingewiesen, worauf ich hier nur verweisen kann.

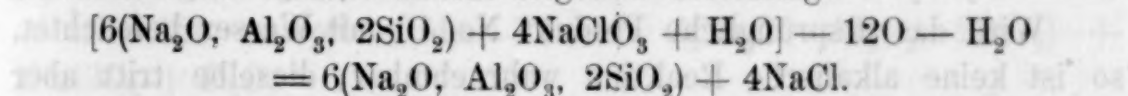
Die Chlorsäure wurde nach dem BUNSENSchen Verfahren bestimmt, indem No. 9 im Glasballon mit Salzsäure gekocht, das frei

<sup>1</sup> Z. d. d. G. G. (1885), 1008.



werdende Chlor in Jodkaliumlösung aufgefangen und letztere mit arsenigsaurem Natron titriert wurde. Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt durch Glühen des Chloratsodaliths in einem von trockener Luft durchstrichenen Verbrennungsröhre. Die entweichenden Wasserdämpfe wurden in einer vorgelegten gewogenen Chlorcalciumröhre aufgefangen.

Im Platinrohr bei Rotglut erhitzt, ging No. 9 unter Sauerstoffabgabe in Chloridsodalith über, dem nur Spuren Chlornatrium durch heisses Wasser entzogen werden konnten, während in der mit Salpetersäure versetzten flusssauren Lösung auf Zusatz von Silbernitrat ein beträchtlicher Clorsilberniederschlag entstand. Die Menge des Chlors betrug 5.99%, was 18% Natriumchlorat entspricht, während dem 8.36% betragenden Sauerstoffverluste 18.52%  $\text{NaClO}_3$  entsprechen. In Wirklichkeit sind aber mehr  $\text{NaClO}_3$  im Chloratsodalith enthalten. Es ist nämlich schwer den Zeitpunkt zu treffen, wo sämtlicher Sauerstoff abgegeben wird, andererseits wird bei derselben Temperatur, bei der noch Sauerstoffabgabe stattfindet, schon etwas Chlornatrium abgespalten. Den Übergang von Chlorat- in Chloridsodalith veranschaulicht folgende Gleichung:



7. Mesobromatsodalith. Je 5 g Kaolin, Natriumbromat und Natriumhydroxyd mit 50 ccm Wasser 53 Stunden bei 200—201° erhitzt, ergaben das in Form kleiner Kügelchen auftretende Silikat No. 10.

No. 10a entspricht der Formel:  $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{NaBrO}_3, \text{Na}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

	No. 10	No. 10a
$\text{H}_2\text{O}$	4.20	3.62
$\text{SiO}_2$	35.55	36.20
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30.50	30.77
$\text{Na}_2\text{O}$	19.23	18.70
$\text{NaBrO}_3$	7.55	7.59
$\text{Na}_2\text{O}$	3.10	3.12
	<u>100.13</u>	<u>100</u>

Bei einigen Körnchen waren polygonale Umrisse erkennbar. Doppelbrechung fehlte. In verdünnter Salzsäure löste sich das Silikat klar auf, die Lösung färbte beim Erwärmen Jodkaliumstärkekleister blau.

Der Rotglut ausgesetzt, verlor es neben dem Krystallwasser, welches, im Chlorcalciumrohr aufgefangen, direkt bestimmt wurde,

noch 2.4% Sauerstoff, was einem Natriumbromatgehalte von 7.55% entspricht. Dafs aller Sauerstoff auf diese Weise ausgetrieben wurde, konnte daraus geschlossen werden, dafs eine entnommene Probe, mit Salzsäure versetzt, Jodkaliumstärkekleister unverändert liefs. Versuche, den mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzten Bromatsodalith direkt mit arseniger Säure zu titrieren, schlugen fehl, indem wahrscheinlich ein Teil arseniger Säure durch die in der Lösung vorhandene Thonerde in Anspruch genommen wurde. Auf diese Art erhaltene Zahlen führten auf 8.94% Natriumbromat — einen entschieden zu hohen Wert. Die Titration mit schwefliger Säure verunglückte, und für weitere Versuche reichte das Material nicht aus.

Das rotgeglühte Silikat No. 10 besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge von Bromidsodalith und Natriumoxyd; nach der Behandlung mit heifsem Wasser wird ein Übergang von Bromnatrium in letzteres nicht konstatiert, während ein Zusatz von kaltem Wasser schon genügt, um eine alkalische Reaktion bemerkbar zu machen; heifses Wasser verstärkt letztere sehr bedeutend. Trotzdem ist die Möglichkeit einer chemischen Bindung des Natriumoxydes an Natronnephelin zu einem Oxydhydratsodalith in diesem Falle keineswegs ausgeschlossen.

Wird das ursprüngliche Produkt No. 10 mit Wasser befeuchtet, so ist keine alkalische Reaktion wahrnehmbar; dieselbe tritt aber sofort ein, wenn man No. 10 mit Wasser kocht.

Nach allem ist nicht unwahrscheinlich, dafs im No. 10 ein Mesobromatsodalith

$6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{NaBrO}_3, \text{Na}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$  vorliegt. Drückt man das mesobromsaure Natrium durch die Formel  $3\text{Na}_2\text{O}, \text{Br}_2\text{O}_5$  aus, so mufs das Molekulargewicht des entsprechenden Sodalithes verdoppelt werden. Es sei hervorgehoben, dafs das mesobromsaure Natrium für sich bis jetzt nicht bekannt ist.

8. Dimesojodatsodalith. Der Dimesojodatsodalith No. 11 wird in Form kleiner Kügelchen erhalten, wenn man je 5 g Kaolin, Natriumjodat und Natriumhydroxyd mit 50 ccm Wasser 53 Stunden bei 200—201° erhitzt.

	No. 11	No. 11a
H <sub>2</sub> O	5.80	5.18
SiO <sub>2</sub>	34.20	34.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.90	29.32
Na <sub>2</sub> O	17.63	17.83
Na <sub>2</sub> J <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	11.81	11.39
Na <sub>2</sub> O	1.85	1.78
	100.19	100



Bei einigen Körnchen waren polygonale Umrisse schwach angedeutet. Eine Doppelbrechung war bei denselben nicht zu bemerken. In verdünnter Salzsäure löste sich No. 11 unter Jodabscheidung auf. In der Rotglühhitze gab es nicht allen im Natriumjodat enthaltenen Sauerstoff ab.

Die Jodsäure wurde nach der von RAMMELSBURG<sup>1</sup> angegebenen Methode bestimmt: Der Sodalith No. 11 wurde in Schwefelsäure gelöst, mit Jodkalium versetzt und mit schwefliger Säure titriert. Das Krystallwasser wurde direkt durch Auffangen im Chlorcalciumrohr bestimmt.

No. 11a entspricht der Formel:  $10(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Zu erwähnen ist, daß bis jetzt für sich nur Meso- und Dimeso-hyperjodate bekannt sind, während Dimesojodate noch nicht erhalten wurden.

9. Perchloratsodalith. Je 6 g Kaolin und überchlorsauren Kalis mit 10 g Natriumhydroxyd und 50 ccm Wasser 53 Stunden bei 220° erhitzt, ergaben ein aus kleinen Kugeln bestehendes Produkt No. 12.

No. 12a entspricht der Formel:  $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

	No. 12	No. 12a
H <sub>2</sub> O	1.75	1.62
SiO <sub>2</sub>	32.50	32.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.85	27.47
Na <sub>2</sub> O	17.14	16.70
K <sub>2</sub> O	0.36	
NaClO <sub>4</sub>	20.56	21.90
	100.16	100

Ein sehr kleiner Teil desselben zeigte unregelmäßige polygonale Umrisse. In sonstigen Eigenschaften stimmte es mit dem Chloratsodalith vollkommen überein; ebenso wie letzterer ging No. 12, der Rotglühhitze ausgesetzt, in den Chloridsodalith über. — Das Wasser wurde direkt bestimmt, der Sauerstoff aus der Differenz: Gesamtglühverlust minus Wasser, zu 10.65% berechnet. Dieser Sauerstoffmenge entsprechen 20.36% Natriumperchlorat, während der im rotgeglühten Sodalithe No. 12 bestimmten Chlormenge 20.56% NaClO<sub>4</sub> korrespondieren.

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 135, 493.

Die Analyse weist einen sehr geringen Kaligehalt auf. Ähnliches konnte schon bei Jodidsodalith konstatiert werden, welchem ebenfalls ein Kalisalz zum Ausgangspunkte diente. In anderen Fällen, so im Sulfatsodalithe machte sich die geringste Kaligegenwart schon stark geltend.

10. Carbonatsodalith. In der Natur unter dem Namen Cancrinit oder Davyn bekannt, wurde derselbe zuerst von GUSTAV ROSE im Elaeolithsyenit von MIASK entdeckt und als selbständige Spezies aufgestellt. — Der natürliche Carbonatsodalith führt meist gleichzeitig Kalk und Natron; eine ganz natronfreie Varietät wurde von LEMBERG<sup>1</sup> 1876 analysiert. — Da die Kohlensäure-, sowie die Kieselsäuremenge gewissen Schwankungen unterliegt, so wurde später der Carbonatsodalith für ein Gemenge von Calcit und Nephelin gehalten, bis schliesslich LEMBERG seine Individualität auf experimentellem Wege feststellte. LEMBERG<sup>2</sup> zeigte, dass die Carbonatsodalithe bei der Behandlung mit kalter verdünnter Salzsäure keine Kohlensäure entwickeln, während der kohlensaure Kalk unter denselben Bedingungen leicht gelöst wird; auch bedürfen die ersteren einer viel gröfseren Hitze, um sich der Kohlensäure zu entledigen, als der Calcit. Die Existenzfähigkeit des Carbonatsodaliths wurde endgültig aufser Zweifel gesetzt, als es LEMBERG gelang, denselben synthetisch zu erhalten. Die Möglichkeit, Alkalicarbonat mit Silikaten zu verbinden, wurde von LEMBERG<sup>3</sup> schon 1876 dargethan. Später wurden Carbonatsodalithe erhalten durch Einwirkung von Natriumcarbonat und Natronlauge, oder Natriumcarbonatlösung allein bei 200°, und auch bei 100° auf Kaolin, Analcim, Leucit, zu Glas geschmolzenen Orthoklas, Elaeolith, Kalinephelin, aus Skapolith dargestellten Analcim, Prehnit, Natronscölecit, geschmolzenen Natrolith, Natronthomsonit, künstlichen Sodalith, Natronnephelinhydrat, basischen Natronnephelinhydrat, Zoisit, Paragonit und ein Gemenge aus Thonerdehydrat und kiesel-saurem Natron.<sup>4</sup> Die Individualität des Carbonatsodaliths verteidigte auch H. RAUFF,<sup>5</sup> indem er sich einerseits auf die Konstanz der chemischen Zusammensetzung verschiedener natürlicher Carbonatsodalithe, dann aber auf physikalische und krystallographische

<sup>1</sup> Z. d. d. G. G. (1876), 582. <sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> Z. d. d. G. G. (1876), 580.

<sup>4</sup> LEMBERG, Z. d. d. G. G. (1883), 583 ff., 593, 607; (1885), 962; (1887), 563, 572, 583, 599; (1888), 651, 655.

<sup>5</sup> Zeitschr. Kryst. (1878), 2, 456—468.



Eigenschaften derselben stützte. RAUFF findet auch, daß die Kohlensäure und das Wasser im Cancrinit erst in stärkster anhaltender Glühhitze vollständig ausgetrieben werden, ferner weist er darauf hin, daß ein mit Essigsäure übergossener Cancrinitdünnschliff gleichmäßig in allen Teilen Kohlensäure entwickelt.

Die künstlich von LEMBERG erhaltenen Carbonatsodalithe können in zwei Gruppen gesondert werden: die einen, in denen das Verhältnis von Thonerde zur Kieselsäure = 1 : 2 ist, die anderen mit mehr Kieselsäure; der Gehalt an letzteren wechselt in sehr weiten Grenzen; nicht weniger schwankend bleibt auch die Natriumcarbonatmenge. Nur die ersteren normalen Carbonatsodalithe können deshalb einer vergleichenden Untersuchung unterworfen werden. In nachstehender Tabelle sind nur die Natriumcarbonat- und die Wassermengen eingetragen, indem der Natronnephelengehalt in allen Fällen derselbe bleibt.

Z. d. d.	1887	1887	1883	1885	1887	1887	1887	1883	1883
G. G.	No.36	No.35b	No.6h	No. 4	No.35c	No.36b	No.8a	No. 5	No.5b
H <sub>2</sub> O	6.09	6.69	7.01	7.09	7.95	7.99	8.49	8.68	9.40
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9.36	8.94	7.81	7.71	8.00	8.17	8.60	7.13	6.96

Mit alleiniger Ausnahme von No. 8, No. 35c und No. 36b (die beiden letzteren sind so gut wie identisch) weisen die angeführten Zahlen folgende Regelmäßigkeit auf: mit steigendem Wassergehalte nimmt die Natriumcarbonatmenge ab, und umgekehrt: nimmt der Natriumcarbonatgehalt zu, so sinkt die entsprechende Wassermenge.

Am nächsten der Formel A: 4(Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2SiO<sub>2</sub>) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 5H<sub>2</sub>O steht No. 6h und No. 4, der Formel B: 3(Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2SiO<sub>2</sub>) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O nähert sich No. 36 am meisten, ohne jedoch die Maximalgrenze zu erreichen.

	A	B
H <sub>2</sub> O	6.75	5.34
SiO <sub>2</sub>	36.04	35.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.63	30.24
Na <sub>2</sub> O	18.62	18.38
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7.96	10.47
	100	100

Weiter unten wird gezeigt, daß man den Carbonatsodalith auch auf dem Umwege erhalten kann, nämlich durch einfaches Erhitzen des Formiat-, Acetat-, resp. Oxalatsodaliths bei der Rotglut.

11. Sulfitsodalith. 2 g mit schwefliger Säure übersättigten Natriumhydroxyds (in wässriger Lösung) mit 6 g Kaolin, 7 g Natriumhydroxyd und 50 ccm Wasser 78 Stunden lang bei 205–210° erhitzt, ergaben das Produkt No. 13.<sup>1</sup>

	No. 13	No. 13a
H <sub>2</sub> O	7.00	6.85
SiO <sub>2</sub>	35.20	34.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.40	29.14
Na <sub>2</sub> O	17.68	17.81
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	11.79	12.00
	<u>101.07</u>	<u>100</u>

No. 13a entspricht der Formel:  $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

No. 13 bestand aus lauter Globuliten von 0.001 bis 0.0014 mm im Durchmesser und war in warmer verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure klar löslich.

Behufs der Analyse wurde das Sulfit in folgender Weise zu Sulfat oxydiert: überschüssiges chlorsaures Kali mit Salzsäure im Becherglase auf dem Dampfbade erwärmt, bis die Lösung genügend mit Chlor gesättigt erschien, was an ihrer Gelbfärbung, sowie am penetranten Chlorgeruche leicht zu erkennen war, dann abgekühlt, der Sulfitsodalith hineingetragen, lose mit einem Uhrglase bedeckt und bis zur Trockne eingeengt. (Das Becherglas muß hoch genug sein, indem beim Eindampfen starkes Spritzen eintritt.) Dann wurde Wasser und etwas Salzsäure zugesetzt, die Kieselsäure nach 24 Stunden abfiltriert, die Schwefelsäure mit Chlorbarium niedergeschlagen, überschüssiger Baryt durch Schwefelsäure gefällt und im Filtrate die Thonerde und das Natron bestimmt. Der Bariumsulfatniederschlag wurde noch einmal mit Salzsäure digeriert, filtriert, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Wasser wurde direkt durch Auffangen im Chlorcalciumrohre bestimmt.

12. Selenitsodalith. 6 g Kaolin, 8 g Natriumhydroxyd, 4 g seleniger Säure und 50 ccm Wasser 78 Stunden bei 205–210° erhitzt, ergaben ein meist aus Globuliten bestehendes Produkt No. 14, dem wenige gröfsere Kugeln, spärliche Nadelchen und unregelmäfsig polygonal begrenzte Körner beigemengt waren.

No. 14a entspricht der Formel:  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 4\text{Na}_2\text{SeO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> Die einwirkende Lösung war von Schwefelsäure und von Kohlensäure ganz frei.



	No. 14	No. 14a
H <sub>2</sub> O	7.28	7.54
SiO <sub>2</sub>	33.76	33.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.63	28.47
Na <sub>2</sub> O	17.40	17.30
Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	13.09	13.19
	<u>100.16</u>	<u>100</u>

No. 14 löste sich in mit Jodkalium versetzter Salzsäure unter starker Jod- und Jodselenabscheidung auf. — Das Wasser wurde direkt bestimmt, obgleich, wie Parallelversuche zeigten, eine Glühverlustbestimmung vollständig ausreichen würde, indem der Selenit-sodalith selbst längere Zeit der Rotglut ausgesetzt werden kann, ohne daß sich die selenige Säure zur Selensäure oxydiert. — Die selenige Säure wurde indirekt aus dem Natriumüberschuß bestimmt, unter der Voraussetzung, daß das in No. 14 enthaltene Silikat ein Natronnephelin ist. Versuche, das Selen aus der mit Flußsäure versetzten salzsauren Lösung durch schweflige Säure niederzuschlagen, wurden unterbrochen, weil die Reduktion viel zu langsam und zu unvollständig erfolgte. Möglicherweise würde hier die hydroschweflige Säure bessere Dienste leisten, ähnlich, wie sich dieselbe für die Tellurreduktion bedeutend wirksamer erwies, als die schweflige Säure.<sup>1</sup> Zur Alkalibestimmung wurde die kieselsäure- und thonerdefreie Lösung mit schwefligsaurem Ammon und Salzsäure versetzt, wobei das Selen, bei schwacher Erwärmung, frei von Schwefel abgeschieden wurde.

13. Sulfatsodalith. Der wasserfreie Sulfatsodalith ist in der Natur unter dem Namen Nosean bekannt; der Kalknatronsulfatsodalith wird als Hauyn bezeichnet, während dessen Hydrat Ittnerit heißt.<sup>2</sup> Was die künstliche Bildung dieser Stoffe betrifft, so hat schon LEMBERG<sup>3</sup> 1876 die Möglichkeit einer Natronsulfataddition zum Anorthit, Granat und Nephelin, unter gleichzeitigem Austausch von Kalk resp. Kali gegen Natron, bei der Rotglühhitze dargethan; 1883 stellte derselbe<sup>4</sup> den Sulfatsodalithhydrat synthetisch dar durch Erhitzen von Kaolin, Analcim, Leucit, zu Glas geschmolzenem Orthoklas, natürlichem Orthoklas, Sanidin, Brevicit, Albit und Labrador

<sup>1</sup> DONATH. Über die Bestimmung und Trennung des Tellurs. (*Zeitschr. anal. Chem.* (1891), **30**, 482.

<sup>2</sup> LEMBERG, *Z. d. d. G. G.* (1883), 581; (1885), 964, 967, 971.

<sup>3</sup> *Z. d. d. G. G.* (1876), 607.

<sup>4</sup> *Z. d. d. G. G.* (1883), 579 ff., 589 ff., 592; (1885), 963 ff.; (1887), 599.

mit Natronlauge, die mit Natriumsulfat gesättigt war, bei 100° resp. bei 200°; ferner durch Schmelzen von Natronnephelin, Elaeolith, künstlichem und natürlichem Sodalith mit Natriumsulfat bei Hellrotglut; auch durch Erhitzen von Aluminiumhydrat mit einfach kieselsaurem Natron und Natriumsulfat bei 180°, wobei viel Analcim als Nebenprodukt erhalten wurde; endlich 1885 und 1887 durch Digestion von Kalinephelin, Anorthit, Kalkcancrinit, Elaeolith, Natronnephelinhydrat mit 15prozentiger Natriumsulfatlösung bei 200—210°. In nachstehender Tabelle sind die Natriumsulfat- und die Wassermengen der von LEMBERG erhaltenen Produkte, in Prozenten ausgedrückt, zusammengestellt.

Z. d. d. G. G.	1883								1885	1887	
	No.3	No.3a	No.3b	No.3c	No.3d	No.3e	No.3f	No.3g	No.5	No.36a	No.36d
H <sub>2</sub> O	5.70	5.35	5.89	6.25	5.88	5.23	5.02	4.90	5.27	4.85	5.69
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.82	12.65	11.80	11.21	9.33	10.09	13.22	12.63	11.46	13.86	12.44

Es ergibt sich nun, daß nur die natriumsulfatreichsten Sulfatsodalithe: No. 36a, No. 3f, No. 3a, No. 36d, (No. 3 g ausgenommen) eine Reziprozität zwischen dem Salz- und dem Wassergehalte aufweisen, und zwar in Bezug auf das Natriumsulfat in absteigender Reihenfolge, während bei den übrigen keine Gesetzmäßigkeit zu erkennen ist. Letztere Thatsache findet vielleicht ihre Erklärung einmal darin, daß zur Darstellung dieser Produkte verschiedene Silikate zum Ausgangspunkte gewählt wurden, dann aber, daß die in Rede stehenden Sodalithe ein Gemenge mehrerer Individuen sind.

Bei DÖLTER<sup>1</sup> erfahre ich, daß auch C. und G. FRIEDEL<sup>2</sup> Sulfatsodalithe erhielten, und zwar ebenfalls mit wechselndem Natriumsulfatgehalte, doch war mir leider die betreffende Originalarbeit nicht zugänglich.

Um der Frage, was eigentlich die Bildung der natriumsulfatreicheren Sodalithe begünstigt, näher zu treten, wurden folgende Versuche ausgeführt:

No. 15. Es wurden je 6 g Kaolin, wasserfreies Natriumsulfat und Natriumhydroxyd mit 55 ccm Wasser 55 Stunden bei 200—205°

<sup>1</sup> DÖLTER. *Chem. Min.* (1890), 256. <sup>2</sup> *Bull. soc. min.* (1890).



erhitzt. Das Produkt war amorph und in warmer verdünnter Salzsäure klar löslich.

No. 16. Derselbe Versuch unter sonst gleichen Umständen wiederholt, nur dafs statt 6 je 3 g Kaolin, Natriumsulfat und Natriumhydroxyd auf dieselbe Wassermenge genommen wurden. Das Produkt war amorph.

No. 17. Es wurden je 6 g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 12 g wasserfreien Natriumsulfats und 45 ccm Wasser 54 Stunden bei 207—208° erhitzt. Das Produkt bestand aus lauter kleinen Kugeln und unregelmäßigen, nicht doppelt brechenden Körnern.

No. 17a entspricht der Formel:  $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

No. 18. Es wurden je 40 g Kaolin, wasserfreies Natriumsulfat und Natriumhydroxyd mit 150 ccm Wasser 74 Stunden bei 211—213° erhitzt. Das Produkt bestand aus lauter Globuliten und Longuliten.

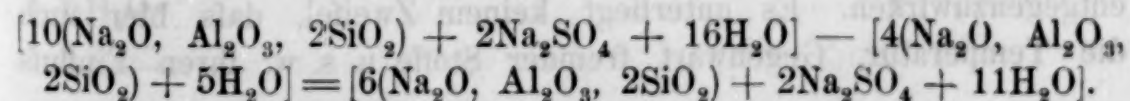
No. 18a entspricht der Formel:  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

No. 19. Schliesslich wurden je 3 g derselben Stoffe mit 330 ccm Wasser 77 Stunden bei 186° bis 196° erhitzt. Das Produkt bestand neben 3.95% unverändert gebliebenen Kaolins meist aus 0.0095 mm grossen Kugeln, ferner aus doppelt brechenden Nadeln. Die Trennung derselben gelang durch Schlämmen nur sehr unvollständig. Eine Anreicherung von Schwefelsäure war bei dem kugeligen Produkte doch bemerkbar, wie aus der Analyse No. 20 zu ersehen ist.

No. 19a und No. 20a. Die Analysen No. 19 und No. 20 nach Abzug von Kaolin.

No. 19b entspricht der Formel:  $5(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Offenbar liegt hier ein Gemenge von kugelig ausgebildetem Sulfatsodalith und krystallinischem Natronnephelinhydrat vor. Anders wäre die Anreicherung von Natriumsulfat in No. 20a nach der teilweisen Entfernung des krystallinischen Produktes kaum verständlich. Verdoppelt man nun die Formel No. 19b und zieht von derselben die Natronnephelinhydratformel ab, so bleibt in der That der bekannte Sulfatsodalith nach:



Im Exsiccator giebt No. 19 2,05% Wasser an Schwefelsäure ab.

	No. 15	No. 16	No. 17	No. 17a
H <sub>2</sub> O	5.05	5.00	4.75	5.15
SiO <sub>2</sub>	34.15	34.10	35.05	34.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.60	29.10	29.35	29.20
Na <sub>2</sub> O	18.29	18.11	18.18	17.75
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13.35	12.87	13.23	13.55
	100.44	99.18	100.56	100
	No. 18	No. 18a	No. 19	No. 19a
H <sub>2</sub> O	5.10	5.33	8.70	9.08
SiO <sub>2</sub>	35.30	35.56	33.30	34.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.22	30.22	28.30	29.53
Na <sub>2</sub> O	18.51	18.37	17.10	17.84
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.06	10.52	8.43	8.80
Kaolin			3.95	
	100.19	100	99.78	100
	No. 19b	No. 20	No. 20a	
H <sub>2</sub> O	8.44	7.97	8.74	
SiO <sub>2</sub>	35.17	31.65	34.71	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.90	26.86	29.45	
Na <sub>2</sub> O	18.17	16.36	17.94	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.32	8.33	9.16	
Kaolin		8.02		
	100	99.19	100	

Die obigen Versuche beweisen uns jedenfalls, daß der Konzentrationsgrad der einwirkenden Lösung in hohem Maße das Endprodukt beeinflussen kann. In konzentrierten Lösungen bilden sich salzärmere Sodalithe, in verdünnten salzreichere. Es ist ferner nicht einerlei, ob man die Konzentration durch Natriumsulfat oder durch Natriumhydroxyd verstärkt. Bei 5.5%iger und bei 11%iger Natronlauge (No. 16 und No. 15) sind die Produkte salzreicher und entsprechen der Formel No. 17a, bei 20%iger<sup>1</sup> sind dieselben salzärmer und bilden schon den Übergang zu No. 18, wo 27%ige Natronlauge in Anwendung gebracht und das salzärmste Produkt erzielt wurde. Verstärkt man nun die Konzentration bei gleichbleibender Natriumhydroxydmenge durch Natriumsulfatsubstanz allein, so bildet sich der salzreichere Sodalith No. 17, identisch mit No. 15 und No. 16. Der Bildung zahlreicherer Sodalithe scheint somit der große Natriumhydroxydgehalt der einwirkenden Lösung am meisten entgegenzuwirken. Es unterliegt keinem Zweifel, daß hier auch die Temperatur, Gegenwart fremder Stoffe u. s. w. ihren Einfluß

<sup>1</sup> LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1883), 579.



geltend machen werden, und müßte die Bedeutung jedes dieser Faktoren für das Endprodukt, ceteris paribus, besonders studiert werden.

14. Chromatsodalith. Durch Behandlung von Analcim auf dem Dampfbade mit 30%iger und mit chromsaurem Kali gesättigter Natronlauge erhielt LEMBERG<sup>1</sup> einen basischen Natronchromatsodalith, der gleichzeitig kalihaltig war.

Bei meinen Versuchen wurde Natriumchromat, Kaolin und Natriumhydroxyd zu je 6 g mit 20 ccm Wasser 72 Stunden bei 176—206° erhitzt und ein amorphes, hellgelb gefärbtes Produkt No. 21 erhalten. Nach 40stündigem Stehen im Exsiccator verlor dasselbe 0,35% Wasser, nach weiteren 49 Stunden blieb es unverändert.

Der Versuch wurde in einer weniger konzentrierten Lösung wiederholt: je 6 g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 5 g chlor- und schwefelsäurefreiem Natriumchromat<sup>2</sup> und 50 ccm Wasser bei 190—200° 79 Stunden lang erhitzt, ergaben ein ebenfalls amorphes Silikat No. 22, das im Exsiccator 0,75% Wasser verlor und in warmer verdünnter Salzsäure klar löslich war.

	No. 21	No. 22	No. 22a
H <sub>2</sub> O	6.30	6.70	6.49
SiO <sub>2</sub>	34.13	34.57	34.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.05	29.45	29.39
Na <sub>2</sub> O	18.62	17.65	17.86
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	11.18	12.04	11.68
	100.28	100.41	100

Zur Analyse wurde 1 g Chromatsodalith unter Zusatz von etwas Alkohol in Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, wie üblich die Kieselsäure getrennt und im Filtrat das Chromoxyd und die Thonerde mit Ammoniak gefällt; der getrocknete, geglühte und gewogene Niederschlag von Chromoxyd und Thonerde im Silbertiegel mit Natriumhydroxyd und Natronsalpeter geschmolzen, mit Wasser aufgenommen, die Thonerde durch Salmiak gefällt, das Natriumchromat im Filtrate von neuem reduziert und als Chromoxyd gewogen. Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz.

No. 22a entspricht der Formel:  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> Z. d. d. G. G. (1883), 582.

<sup>2</sup> Dasselbe verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Doz. Dr. TAMMANN

In Übereinstimmung mit dem Sulfatsodalith hat sich auch hier in der verdünnteren Lösung etwas mehr Salz hinzuaddiert, als in der konzentrierteren.

15. Selenatsodalith. Durch Erhitzen von je 5 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumselenat mit 50 ccm Wasser während 104 Stunden bei 192—210° wurde das in sehr feinen Nadeln kristallisierende Produkt No. 23 erhalten. Dasselbe löste sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung klar auf; bei Gegenwart von Jodkalium fiel das im überschüssigen Ammoniak lösliche Jodselen  $J_4Se$  heraus. Die Selensäure wurde indirekt aus dem Natriumüberschusse bestimmt unter der Voraussetzung, daß das in No. 23 enthaltene Silikat ein Natronnephelin ist. Der direkten Bestimmung, bei Gegenwart von Kieselsäure und von Thonerde, setzen sich folgende Schwierigkeiten entgegen: erstens läßt sich das in salzsaurer Lösung entstehende Chlor, solange die Lösung verdünnt ist, nur unvollständig austreiben; engt man dieselbe ein, so gelatiniert wieder die Kieselsäure. Setzt man Flusssäure hinzu, so darf die Lösung ebenfalls nicht konzentriert werden, weil sonst Kieselfluoraluminium und Kieselfluornatrium zur Abscheidung gelangen. Als Reduktionsmittel ist schwefligsaures Ammonium nicht geeignet, indem Kieselfluor-ammonium herausfällt; wird mit Schwefligsäureanhydrid gesättigtes Wasser benutzt, so tritt in der Kälte fast gar keine Reduktion ein, die Lösung wird außerdem sehr verdünnt; erwärmt man letztere auf dem Dampfbade, so entweicht das Schwefligsäureanhydrid sehr bald, ohne eine merkliche Wirkung ausgeübt zu haben. Möglicherweise erweist sich die hydroschweflige Säure als ein wirksameres Reduktionsmittel für selenige Säure.

	No. 23	No. 23a
$H_2O$	5.36	5.15
$SiO_2$	34.30	34.36
$Al_2O_3$	29.30	29.21
$Na_2O$	17.81	17.75
$Na_2SeO_4$	13.20	13.53
	99.97	100

Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt, obgleich eine Glühverlustbestimmung vollkommen ausreichen würde, nach angestellten Parallelversuchen verliert der Selenatsodalith bei Rotglut keinen Sauerstoff. Nach der Abscheidung der Kieselsäure und der Thonerde wurde behufs Alkalibestimmung die selenige Säure<sup>1</sup> entfernt.

<sup>1</sup> Durch schwefligsaures Ammonium und Salzsäure zu Selen reduziert.



Die Kieselsäure und besonders die Thonerde waren stark mit seleniger Säure verunreinigt; offenbar bildet die Thonerde mit der letzteren basische Salze, weshalb das Auswaschen derselben nur sehr unvollständig gelingt. Durch starkes Glühen auf dem Gebläse konnte das Selenigsäureanhydrid ausgetrieben werden.

No. 23a entspricht der Formel:  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Der unter denselben Bedingungen dargestellte Sulfatsodalith war verhältnismäßig salzreicher.

16. Molybdatsodalith. 6 g Kaolin, 6 g Natriumhydroxyd, 15 g  $3\text{Na}_2\text{O}$ ,  $7\text{MoO}_3$  mit 45 ccm Wasser 78 Stunden bei  $195\text{--}215^\circ$  erhitzt, ergaben das amorphe, in Salzsäure klar lösliche Produkt No. 24.

	No. 24	No. 24a
$\text{H}_2\text{O}$	9.35	8.96
$\text{SiO}_2$	34.50	34.14
$\text{Al}_2\text{O}_3$	29.30	29.02
$\text{Na}_2\text{O}$	17.48	17.64
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	9.90	10.24
	100.53	100

No. 24a entspricht der Formel:  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Bei Zinngegenwart färbte sich die salzsaure Lösung von No. 24 blau, mit Rhodankalium rot, mit Schwefelwasserstoff fiel braunes Molybdänsulfid heraus. — Zur Analyse wurde 1 g Molybdatsodalith mit Salzsäure zersetzt; die abgeschiedene Kieselsäure war molybdänsäurehaltig, wurde deshalb in Flufssäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, gegläht und die Molybdänsäure gewogen. Die Hauptmasse der Molybdänsäure war in der Lösung mit der Thonerde und dem Alkali zurückgeblieben und wurde hieraus durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff als Molybdänsulfid abgeschieden; da ein Teil der Molybdänsäure bei diesem Vorgange zu einem blauen, durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Molybdänoxyde reduziert wird, so ist es geboten, die Lösung zuerst zur Trockne einzudampfen und nun die regenerierte Molybdänsäure mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Das abgeschiedene Molybdänsulfid wurde im Porzellantiegel mit Salpetersäure oxydiert und als Molybdänsäure gewogen. Die Analyse wird bedeutend vereinfacht, wenn man von der direkten Kieselsäurebestimmung Abstand nimmt und von vornherein das Silikat in Flufssäure löst, durch Abrauchen mit

Schwefelsäure die Kieselfluoride zersetzt und den mit Salzsäure aufgenommenen Rückstand mit Schwefelwasserstoff fällt.

17. Wolframiatsodalith.	No. 25	No. 25 a
H <sub>2</sub> O	8.40	8.36
SiO <sub>2</sub>	34.35	34.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.30	29.14
Na <sub>2</sub> O	17.87	17.72
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	10.64	10.49
	100.56	100

Durch Erhitzen von 6 g Kaolin, 6 g Natriumhydroxyd, 9 g Natriumwolframat und 51 ccm Wasser während 79 Stunden bei 190—200° erhalten. — Das wolframsaure Natrium enthielt Spuren von Kalium und Chlor. — Der so dargestellte Wolframiatsodalith No. 25 war amorph, in Salzsäure löslich unter Abscheidung weißer, beim Kochen gelb werdender Wolframsäureflocken, die auf Zusatz von Weinsäure wieder verschwanden. Mit Zinn und Salzsäure trat die bekannte Blaufärbung ein. Zur Analyse wurde No. 25 mit Salzsäure zersetzt; die abgeschiedene Kieselsäure enthielt 2.2% Wolframsäure eingeschlossen; die Trennung beider wurde mit Flusssäure vorgenommen. Mit der Thonerde waren 3.2% Wolframsäure mitgerissen; zur Trennung wurde die Thonerde mit saurem schwefelsaurem Natron aufgeschlossen, mit Salzsäure versetzt, zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen; die Wolframsäure blieb ungelöst zurück. Das Alkali schliesslich hat 3% Wolframsäure zurückgehalten; durch Eindampfen mit Salzsäure und Wiederaufnehmen mit Wasser konnte die Wolframsäure vom Natriumchlorid getrennt werden. Die Prozedur vereinfacht sich, wenn man den Sodalith direkt mit Flusssäure aufschliesst: nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Wiederaufnehmen mit salzsäurehaltigem Wasser bleiben 7.6% Wolframsäure ungelöst zurück; an Natrium waren nur 0.7% gebunden, in Summa 8.30%, während die salzsaure Lösung 8.40% Wolframsäure ergab.

No. 25 a entspricht der Formel:  $8(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{WO}_4 + 13\text{H}_2\text{O}$ .

Ist No. 25 kein Gemenge, so repräsentiert dasselbe im Augenblick den salzärmsten Sodalith.

18. Arsenitsodalith. 6 g Kaolin, 6.5 g Arsenigsäureanhydrid und 12 g Natriumhydroxyd mit 45 ccm Wasser 54 Stunden lang bei 207—208° erhitzt, ergaben ein meist aus Globuliten, dann aber



auch aus 0,020—0,025 mm großen Kugeln und polygonalen Körnern bestehendes Produkt No. 26.

	No. 26	No. 26 a
H <sub>2</sub> O	5.44	5.06
SiO <sub>2</sub>	32.75	33.74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.95	28.68
Na <sub>2</sub> O	16.32	17.43
Na <sub>4</sub> As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.52	15.09
	99.98	100

Zur Bestimmung der arsenigen Säure wurde dasselbe in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, Schwefelwasserstoff gasförmig eingeleitet, das abgeschiedene Schwefelarsen abfiltriert, mit Königswasser oxydiert und als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt und gewogen.

No. 26 a entspricht der Formel:  $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Die Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werten ist nicht befriedigend, was daran liegen mag, daß No. 26 ein Gemenge mehrerer Stoffe ist.

19. Nitratsodalith.	No. 27	No. 27 a
H <sub>2</sub> O	2.62	2.58
SiO <sub>2</sub>	34.00	34.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.37	29.17
Na <sub>2</sub> O	17.24	17.73
NaNO <sub>3</sub>	17.77	16.20
	100	100

Derselbe wurde von LEMBERG<sup>1</sup> durch einmonatliches Erhitzen von Analcim mit Natronlauge von 30 %, die mit Natriumnitrat gesättigt war, erhalten und enthielt 8.19 % Wasser und 8.47 % NaNO<sub>3</sub>.

Ein doppelt soviel Natriumnitrat führender Sodalith No. 27 wurde erzielt bei der Behandlung von je 5 g Kaolin, Natriumnitrat und Natriumhydroxyd mit 15 ccm Wasser während 75 Stunden bei 185—195°. Derselbe bestand aus kleinen Körnern, löste sich in verdünnten Säuren beim Erwärmen klar auf, gab mit konzentrierter Schwefelsäure und Brucin eine rote Färbung, mit Eisenvitriol und konzentrierter Schwefelsäure den bekannten braunen Ring. — Beim

<sup>1</sup> Z. d. d. G. G. (1883), 584.

Glühen trat Zersetzung unter Säureabgabe ein, so daß eine direkte Wasserbestimmung nicht ausführbar war. Die Salpetersäure wurde aus dem Natronüberschusse berechnet unter der Voraussetzung, daß das im Nitratsodalith enthaltene Silikat ein Natronnephelin ist. Möglich ist nun, daß ein kleiner Teil Natriumoxyd in Form von Hydroxydsodalith dem Nitratsodalith No. 27 beigemischt war, dann würde die Natriumnitratmenge im letzteren geringer ausfallen, dafür wäre seine Übereinstimmung mit No. 27a größer.

No. 27 a entspricht der Formel:  $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 4\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Versuche, den Nitratsodalith durch Einwirkung von schmelzendem salpetersaurem Natron auf Kalinephelin zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Nach fünfstündigem Erhitzen konnte in dem erlangten Produkte selbst mit den empfindlichsten Reagentien keine Salpetersäure nachgewiesen werden.

Möglicherweise spielt der Nitratsodalith in der Ackerkrume eine gewisse Rolle. Es ist das diejenige Form, in welcher Nitrate im Boden fixiert und so von dem Auswaschen geschützt werden könnten.

Die Ansicht von FRESSENIUS,<sup>1</sup> daß alle im Boden vorhandene Salpetersäure und salpetrige Säure in dem Wasserauszuge der Erde sich einfinden müsse, wäre dann nicht mehr zutreffend.

Durch die Annahme eines Nitratsodalithes erklärt sich vielleicht die für FRANK<sup>2</sup> rätselhafte Thatsache, daß Quarzstücke, die, mit kaltem Wasser gewaschen, solange noch etwas an letzteres abgegeben wurde, bei jedesmaliger Behandlung mit heißem Wasser Salpetersäurereaktion zeigten.

20. Phosphatsodalith. In der Natur für sich bis jetzt nicht beobachtet, wohl aber als Beimengung zum Chloridsodalith bekannt.<sup>3</sup> Auch in der Ackerkrume ist derselbe wohl zu erwarten.

Künstlich stellte LEMBERG<sup>4</sup> den Phosphatsodalith dar durch Erhitzen von Eudnophit mit Natronlauge von 30%, die mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  gesättigt war. Der Phosphorsäuregehalt betrug 2.69%, das Krystallwasser 12.15%.

<sup>1</sup> *Anl. zur quant. chem. Analyse* (1887), **2**, 679.

<sup>2</sup> *Landwirtschaftliche Jahrb.* (1888), **17**, 420.

<sup>3</sup> BERGEMANN, *Pogg. Ann.*, **84**, 492.

<sup>4</sup> *Z. d. d. G. G.* (1883), 585.



Ein ebenfalls amorphes, in Salzsäure klar lösliches, aber wasserärmeres Produkt No. 28 wird erhalten durch 75stündiges Erhitzen von je 5 g Kaolin, Natriumhydroxyd und sekundärem Natriumorthophosphat mit 15 ccm Wasser bei 185—195°. Zur Analyse wurde 1 g desselben in Salzsäure gelöst, nach der Abscheidung der Kieselsäure<sup>1</sup> die Thonerde und die Phosphorsäure zusammen mit essigsaurem Ammoniak gefällt, der geglühte und gewogene Niederschlag mit Natriumhydroxyd aufgeschlossen, mit Salpetersäure aufgenommen und mit molybdänsaurem Ammoniak die Phosphorsäure abgeschieden. Eine andere Portion desselben Sodoliths wurde direkt in Salpetersäure gelöst und mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt. Es wurden so 3,68% Phosphorsäure gefunden.

No. 28 a entspricht der Formel:  $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_3\text{PO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ .

Ein salzreicheres, ebenfalls amorphes Produkt No. 29 wurde erhalten, indem 6 g Kaolin, 8 g sekundären Natriumorthophosphats und 8 g Natriumhydroxyd mit 47 ccm Wasser 54 Stunden lang bei 207—208° erhitzt wurden. Es sind dabei 1.17% Kaolin unverändert geblieben. Die Analyse No. 29 bezieht sich auf den kaolinfreien Phosphatsodalith.

	No. 28	No. 28 a	No. 29	No. 29 a
H <sub>2</sub> O	8.41	7.98	6.42	5.96
SiO <sub>2</sub>	35.27	35.47	34.06	34.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.10	30.24	29.63	28.95
Na <sub>2</sub> O	18.75	18.33	17.87	17.59
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	8.47	8.08		
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>			12.02	13.44
	100	100	100	100

No. 29 a entspricht der Formel:  $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Eine Änderung der Konzentration beeinflusst das Produkt immer in demselben Sinne: in der verdünnteren Lösung entsteht, ceteris paribus, der salzreichere Sodalith.

21. Vanadinatsodalith. Durch Erhitzen von je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriummetavanadat mit 30 ccm Wasser während 75 Stunden bei 185—195° wurde ein amorphes, in Salzsäure unter Chlorentwicklung lösliches Produkt No. 30 erhalten.

<sup>1</sup> Die Kieselsäure hält einen kleinen Teil Phosphorsäure stets zurück. Vgl. auch FRESSENIUS' *Quant. Anal.*, (1875), 1, 643.

No. 30 a entspricht der Formel:  $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

	No. 30	No. 30 a
$\text{H}_2\text{O}$	6.07	5.90
$\text{SiO}_2$	33.59	33.71
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28.40	28.65
$\text{Na}_2\text{O}$	16.97	17.41
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$	14.30	14.53
	<hr/> 99.33	<hr/> 100

In Ermangelung einer besseren Methode wurde zur Analyse folgendes Verfahren eingeschlagen<sup>1</sup>: es wurde 1 g Vanadinatsodalith in Salpetersäure gelöst und nach der Abscheidung der Kieselsäure die Thonerde zusammen mit der Vanadinsäure durch Ammoniak gefällt, der entstandene Niederschlag in Königswasser gelöst, zur Trockne verdampft, von neuem mit Salpetersäure aufgenommen, mit Ammoniumphosphat versetzt und die abgeschiedene phosphorsaure Thonerde filtriert; zum Filtrate wurde nun Schwefelammonium in der Kälte zugesetzt, anfangs kalt filtriert, dann heiss das abgeschiedene Schwefelvanadium ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydiert, geglüht und schliesslich als Vanadinsäure gewogen. Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt.

22. Arseniatsodalith. Es wurden je 5 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumarseniat mit 15 ccm Wasser 75 Stunden lang bei 185—195° erhitzt. Das Produkt No.31 bestand zum Teil aus Globuliten, zum Teil aus max. 0.002 bis 0.005 mm grossen Kugeln und einigen polygonal begrenzten Körnchen; 0.004—0.021 mm lange und 0.0015 bis 0.003 mm breite Nadelchen waren nur sehr spärlich beigemischt. Die Globulite wurden von den grösseren Kugeln durch Schlämmen geschieden und getrennt analysiert, doch war die Zusammensetzung beider nahezu gleich. Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt, doch zeigte das im Chlorcalciumrohr aufgefangene Wasser eine saure Reaktion. Bei der Arsensäurebestimmung wurde ebenso wie beim Arsenitsodalith verfahren.

No. 31 a entspricht der Formel:  $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

In einer verdünnteren Lösung wurde der wasserärmere Arseniatsodalith erhalten. Es wurden nämlich 6 g Kaolin, 8 g Arsensäure

<sup>1</sup> BETTENDORFF. Über den Ardennit und über eine Methode zur Scheidung der Vanadinsäure von Thonerde und Eisenoxyd. *Pogg. Ann.*, **160**, 126.



und 12 g Natriumhydroxyd mit 45 ccm Wasser 54 Stunden bei 207 bis 208° erhitzt und neben 2.7 % unzersetzt gebliebenen Kaolins ein in feinen, 0.0209 mm langen und 0.0019 mm breiten, gerade auslöschenden Nadeln krystallisierender Sodalith No. 32 erlangt.

	No. 31	No. 31 a	No. 32	No. 32 a
H <sub>2</sub> O	8.58	8.60	6.38	6.18
SiO <sub>2</sub>	33.59	34.42	35.38	35.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.71	29.26	29.80	30.03
Na <sub>2</sub> O	17.81	17.77	18.12	18.25
Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	10.07	9.95	10.08	10.21
R <sup>1</sup>	0.66			
	99.42	100	99.76	100

No. 32 a entspricht der Formel:  $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Eine grössere Verdünnung der einwirkenden Lösung begünstigt einmal die Krystallbildung, andererseits bedingt sie die Entstehung wasserärmerer Produkte.

23. Hyposulfitsodalith. Es wurden je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumhyposulfit mit 50 ccm Wasser 53 Stunden lang erhitzt und ein aus sehr kleinen Kugeln bestehendes Produkt No. 33 erhalten.

Im feuchten Zustande meeresgrün gefärbt, sah dasselbe nach dem Trocknen ganz weiss aus; in Salzsäure löste es sich unter Schwefelabscheidung und Schwefligsäureentwicklung auf; unter einer Kalkschicht im Platinschiffchen erhitzt, wurde es meeresgrün; bei Luftzutritt erhitzt, färbte es sich anfangs gelb, dann grün, dann hellblau, wobei gleichzeitig etwas Schwefelwasserstoff, Schwefel und alles Wasser entwichen. Die blaugefärbte Portion entwickelte, mit Salzsäure versetzt, Schwefelwasserstoff. Wahrscheinlich geht der Hyposulfitsodalith beim längeren Glühen an der Luft in Bisulfid- und Sulfatsodalith über.

Zur Feststellung des Gehaltes an Natriumhyposulfit wurde in einer Portion der Gesamtschwefel bestimmt, indem No. 33 mit KOH und KNO<sub>3</sub> aufgeschlossen wurde, in der anderen Portion wurde der durch Salzsäure abgeschiedene Schwefel einer ebensolchen Behandlung unterworfen. Im ersten Falle wurden 5,08 % Schwefel gefunden, im zweiten 2.02 %, während theoretisch sich genau die Hälfte des ersten Wertes hätte ergeben sollen. Leider war das

<sup>1</sup> Rückstand in Salzsäure unlöslich.

Material ausgegangen, so daß eine weitere Analyse zur Aufklärung dieses Widerspruches unterbleiben mußte.

Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt, indem der Hypo-sulfitsodalith, mit einer dicken Schicht von frisch ausgeglühtem Calciumoxyd bedeckt, der Hitze ausgesetzt wurde; das übergehende Wasser wurde im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

	No. 33	No. 33 a
H <sub>2</sub> O	4.45	4.01
SiO <sub>2</sub>	35.02	35.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.46	30.27
Na <sub>2</sub> O	18.27	18.39
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.54	11.72
	100.74	100

No. 33 a entspricht der Formel:  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

24. Sulfid-, Sulfhydrat- und Bisulfidsodalith. In der Natur kommen wahrscheinlich alle drei Sodalitharten vor, wobei der Sulfid- und Sulfhydratsodalith weiß, der Bisulfidsodalith blau gefärbt ist; letzterem verdanken auch die natürlichen Chlorid- und Sulfat-sodalithe ihre blaue Färbung. Künstlich wurden diese Stoffe sowohl pyrochemisch als auch hydrochemisch erhalten. Die pyrochemisch dargestellten sind unter dem Namen der Ultramarine bekannt und wurden zuerst von GMELIN,<sup>1</sup> GUIMET und dem Direktor der Meißener Fabrik, KÖTTIG,<sup>2</sup> beinahe gleichzeitig erzielt, und zwar durch Erhitzen von aus Kieselerde, Thonerdehydrat und Natronlauge erhaltenem Natriumaluminiumsilikat mit Soda und Schwefel oder von Kaolin, Soda, Schwefel und Kohle. Alle pyrochemisch dargestellten Ultramarine sind sehr hygroskopisch, sie nehmen bis 5% Wasser an der Luft auf; wahrscheinlich gehört letzteres zur Konstitution<sup>3</sup> der Ultramarine und ist als Krystallwasser aufzufassen. — 1883 wurde das weiße Ultramarin auf nassem Wege von LEMBERG<sup>4</sup> erhalten, und zwar durch Behandeln von Analcim auf dem Dampfbade mit einer wässerigen Natriumhydroxyd- und Natriumsulfhydratlösung, dann von Kaolin mit Natriumsulfid- und mit unterschwefligsaurem Natron stark verunreinigter Natriumbisulfidlösung. An der

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* (1828) **14**, 363.

<sup>2</sup> J. HEINTZE, Ein Beitrag zur Geschichte des Ultramarins. *Journ. pr. Chem.* (1891), **151**, 98.

<sup>3</sup> Bis jetzt wurde nur basisches Wasser als Konstitutionswasser bezeichnet, das Krystallwasser dagegen als unwesentlich angesehen, was nicht richtig ist.

<sup>4</sup> *Z. d. d. G. G.* (1883), 585, 595.



Luft rotgeglüht, färbten sich die so erhaltenen Produkte gelb, grün, dann blau. Der Wassergehalt ging über 10 % hinaus, der Schwefelgehalt schwankte zwischen 4 und 5 %.

Die Ansichten über die Konstitution des natürlichen, sowie künstlichen Ultramarins gingen lange Zeit auseinander. Bald ward Schwefeleisen, bald Schwefeleisen mit Natriumsulfid, bald unterschwefligsaures Natron neben Natriumsulfid und -Sulfat,<sup>1</sup> bald Schwefel, bald  $S_4O_3$ , bald Schwefelaluminium als färbendes Prinzip angenommen. In allerletzter Zeit schrieb FR. KNAPP<sup>2</sup> einer schwarzen Schwefelmodifikation das Färbevermögen zu. Dafs Natriumpolysulfid neben dem Natronnephelin zum Wesen des Ultramarins gehöre, wurde schon von BREUNLIN<sup>3</sup> ausgesprochen. Auch wies BREUNLIN darauf hin, dafs eine bedeutende Ähnlichkeit des im Ultramarin enthaltenen Silikates mit dem der Hauyngruppe nicht zu verkennen ist. BREUNLINS richtige Ansicht geriet jedoch in Vergessenheit, bis sie von HEUMANN<sup>4</sup> ans Tageslicht gezogen und auf Grund sehr interessanter Experimente endgültig bewiesen wurde. HEUMANN stellte fest, dafs das verschiedenen Fabriken entnommene Ultramarinblau immer dieselbe Zusammensetzung hat,<sup>5</sup> dafs es frei von unterschwefligsaurem, schwefligsaurem und schwefelsaurem Natron ist, dafs es ferner, mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung behandelt, nur zwei Drittel Natrium gegen Silber tauscht, ebenso wie das aus Natriumultramarin dargestellte Silberultramarin bei der Behandlung mit Chlornatrium- oder Natriumhydroxydlösung nur zwei Drittel Silber durch Natrium ersetzen läfst, während gerade der dem Silberbisulfid entsprechende Silberrest unverändert zurückbleibt. Das blaue Ultramarin drückt endlich HEUMANN durch die Formel  $2(Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2) + Na_2S_2$ , das weisse dagegen durch  $2(Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2) + Na_2S$  aus. Die Vermutung HEUMANNs (L. A., Bd. 203, pag. 205), dafs verschiedene Farbensüancierung der Ultramarine durch die Gegenwart gefärbter Sulfit- und Hyposulfit-sodalithe be-

<sup>1</sup> Die diesbezügliche Litteratur findet man bei STÖLZEL L. A. (1856) 97, 35 und bei HEUMANN. L. A. (1880), 203, 174 zusammengestellt und kritisch beleuchtet.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* (1891), 151, 305 vgl. auch daselbst (2) 32, 375; (2) 34, 328; (2) 38, 48.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.* (1856) 97, 295.

<sup>4</sup> L. A. (1879), 199, 253, (1880), 201, 262.

<sup>5</sup> Neulichst wurde auch die Individualität des grünen Ultramarins von SZILASI, (L. A. (1889), 251, 97, verteidigt.

dingt sein soll, ist nicht mehr richtig, seitdem wir wissen, daß die beiden letzteren Sodalithe farblos sind (vgl. No. 33 und No. 13).

Aus Rücksicht auf den, aller Wahrscheinlichkeit nach, hydrogenen Lasurstein beanspruchen die auf nassem Wege ausgeführten Sulfidsodalithsynthesen ein besonderes Interesse.

Werden je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumsulfid mit mit 28 ccm Wasser 75 Stunden bei 185—195° erhitzt, so bildet sich, wie das schon einmal von LEMBERG gezeigt ist, ein weißes, amorphes, in verdünnter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung lösliches Pulver No. 34.

	No. 34	No. 34 a
H <sub>2</sub> O	4.59	4.08
SiO <sub>2</sub>	35.27	36.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.25	30.82
Na <sub>2</sub> O	18.55	18.73
NaHS	4.25	4.23
Na <sub>2</sub> S	5.99	5.89
	99.90	100

Zur Schwefelbestimmung wurde eine Portion desselben mit Silbersulfat und Schwefelsäure versetzt, das abgeschiedene Silbersulfid abfiltriert, mit Königswasser in Chlorsilber übergeführt und letzteres gewogen; hieraus berechnete sich die Schwefelmenge zu 4,85%. Der Wassergehalt wurde ähnlich wie beim Hyposulfit-sodalith bestimmt.

In der Analyse No. 34 wurde vorausgesetzt, daß der Schwefel zur Hälfte als Natriumhydrosulfid, zur Hälfte als Natriumsulfid vorliegt. Nimmt man nämlich an, daß sämtlicher Schwefel im Sodalith als Natriumsulfid vorhanden ist, so bleiben für den Natronnephelin nur 16.19% Na<sub>2</sub>O nach, während den 31.25% Thonerde des letzteren über 19% Na<sub>2</sub>O entsprechen würden. Nimmt man dagegen an, aller Schwefel sei als Natriumsulphydrat vorhanden, so würden 20.89% Na<sub>2</sub>O für den Natronnephelin nachbleiben, also mehr, als der im letzteren vorhandenen Thonerde entspricht. Die richtige Zahl für das dem Natronnephelin entsprechende Na<sub>2</sub>O erhält man nur dann, wenn Natriumsulfid und Natriumsulphydrat als gleichzeitig vorhanden angenommen werden, und zwar zu gleichen Teilen.

Wird derselbe Sodalith in einem an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen, also bei beschränktem Luftzutritt erhitzt, so verliert derselbe Wasser und Schwefelwasserstoff, ohne daß dabei die geringste Farbenänderung eintritt; steigert man die Hitze, so wird erst nach



längerer Zeit ein schwach grünlicher Farbenton merklich. Der entweichende Schwefelwasserstoff rührt offenbar vom  $2\text{NaHS}$  her, das in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  gespalten wird. Sorgt man für mäßigen Luftzutritt (bei Sauerstoffüberschuß treten weitere Oxydationen zu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ein), verstärkt aber gleichzeitig die Hitze bis zur Weißglut, so tritt ebenfalls keine Blaufärbung ein, indem der Schwefel unoxydiert wegsублиmiert.

Die Farbenänderung kommt dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu stande, wenn man den weißen Sulfid-Sulphydratsodalith über eine halbe Stunde im Achatmörser reibt. Anfangs macht sich ein starker Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar, die weiße Farbe verschwindet allmählich und geht durch Graublau, Blaugrün in Grün über. Nach 24 Stunden ist die Grünfärbung fast vollständig verschwunden, doch genügt ein paarmaliges Hin- und Herfahren mit dem Pistill, um dieselbe wiederherzustellen. Ähnlich wie das Reiben in der Achatschale wirkt ein starkes Stampfen des Pulvers.

Wasserstoffsuperoxyd bewirkt weder in der Kälte noch beim Erwärmen, weder in alkalischer noch ammoniakalischer Lösung eine Bläuung. Ebenso unwirksam ist das übermangansaure Kali, selbst bei Gegenwart von Kaliumcarbonat. Dasselbe gilt von gasförmig eingeleitetem Sauerstoff.

In der Technik wirkt Ultramarinweiß, durch Erhitzen desselben in trockenem Salzsäuregas, welches letztere auch durch Salmiak, schweflige Säure oder Kohlensäure ersetzt werden kann, „blau gebrannt“;<sup>1</sup> alle diese Stoffe entziehen dem Natriumsulfid ein Teil Natrium, das als Chlornatrium, schwefligsaures oder kohlen-saures Natrium ausgewaschen werden kann, während Natriumbisulfid chemisch gebunden zurückbleibt. Läßt man Kohlensäure auf in Wasser suspendiertes Ultramarinweiß einwirken, so tritt keine Blaufärbung ein, es entwickelt sich nur viel Schwefelwasserstoff.

Bei gewöhnlicher Temperatur, im trockenen Zustande, wird der Sulfidsodalith weder von Kohlensäure, noch von ozonisierter Luft irgend wie verändert.

Zum Schlufs ist zu erwähnen, daß dem Sulfid-Sulphydratsodalith No. 34 spärliche rotbraun gefärbte, stark doppelt brechende, zum Teil zu Garben und Büscheln vereinigte, 0.007—0.070 mm lange und

<sup>1</sup> GENTELE, *Dingl. Journ.* **140**, 223; **160**, 453. — KNAPP und EBELL, *Dingl. Journ.* **229**, 173. — P. G. SILBER, *Berl. Ber.*, **13**, 1854.

0.001—0.008 mm breite Krystallnadeln beigemengt waren. In warmer Salzsäure lösten sie sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung auf. Wie weiter unten gezeigt werden soll, läßt sich ihre Zusammensetzung durch die Formel  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  ausdrücken.

Bei Gelegenheit eines mißlungenen Versuches, — Ultramarin auf nassem Wege zu erhalten — (es wurden in glasierten Porzellangefäßen je 6 g Natronnephelinhydrat [No. 2] und Natriumbisulfid mit 50 ccm Wasser 76 Stunden bei 200—218° erhitzt), bildeten sich neben amorpher Masse und spärlichen feinen Nadeln, die leicht durch Schlämmen getrennt werden konnten, sehr scharf ausgebildete 0.0798 mm große Ikositetraeder von Analcim No. 35.

No. 35 a entspricht der Formel  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Da weder die amorphe Masse, noch die feinen Nadeln auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoffentwicklung zeigten, so wurde von der Ausführung einer chemischen Analyse derselben Abstand genommen.

	No. 35	No. 35 a	No. 36.
$\text{H}_2\text{O}$	8.25	8.17	4.40
$\text{SiO}_2$	54.31	54.54	35.55
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23.25	23.20	29.95
$\text{Na}_2\text{O}$	14.19	14.09	17.94
Na			3.83
S			5.33
	100	100	97.00

Nachstehende Versuche wurden in in den Digestor eingesenkten Platintiegeln vorgenommen. Je 6 g Natronnephelinhydrat (No. 2) und Natriumbisulfid mit 32 ccm Wasser 147 Stunden bei 207—209° erhitzt,<sup>1</sup> ergaben ein amorphes aschgraues Produkt No. 36.

Zur Schwefelbestimmung wurde eine Portion desselben mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat aufgeschlossen und der Schwefel als Bariumsulfat gewogen. Das Wasser wurde direkt bestimmt unter Anwendung der a. a. O. beschriebenen Kautelen. Es hat sich nur ein kleiner Teil Schwefel in Form von Natriumbisulfid hinzugeaddiert, die Hauptmasse war als unterschwefligsaures und zum Teil vielleicht als schwefelsaures Natron vorhanden, doch wurde die Menge der letzteren nicht weiter bestimmt. Wie ersichtlich, weichen

<sup>1</sup> Infolge eines Unfalls sank am dritten Versuchstage die Temperatur für kurze Zeit auf 165° und stieg darauf auf 230°.



die Zahlenergebnisse der Analysen No. 36 und No. 33a (Hyposulfit-sodalith) wenig voneinander ab.

Die Unmöglichkeit, das blaue Ultramarin auf nassem Wege darzustellen, erklärt sich dadurch, daß das Natriumbisulfid selbst in einer konzentrierten wässrigen Lösung in unterschwefligsaures und schwefelsaures Natrium zerfällt;<sup>2</sup> um so mehr wird dieses in einer verdünnten Lösung der Fall sein. Man müßte nächstens diesen Versuch entweder in alkoholischer Lösung, oder aber bei Gegenwart von reduzierend wirkenden Substanzen wiederholen. Sind vielleicht letztere bei der Bildung des in inniger Vermengung mit dem kohlen sauren Kalke und mit dem Eisenbisulfide (Pyrite) vorkommenden, also aller Wahrscheinlichkeit nach hydrogenen Natriumbisulfidsodaliths (Lasurits) thätig gewesen? Die Rolle des Reduktionsmittels konnte z. B. das in natürlichen Gewässern zirkulierende saure Eisenoxydulcarbonat übernehmen. Es wäre aber noch ein anderer kausaler Zusammenhang zwischen dem Pyrit und dem mit letzteren paragenetisch verbundenen Lasurit denkbar: der Pyrit liefert mit Natriumcarbonat resp. mit Natriumhydroxyd das Natriumbisulfid, letzteres könnte sich nun in statu nascendi mit dem Nephelin resp. Kaolin zu dem Natriumbisulfidsodalith vereinigen.

Es sind hier noch zwei Versuche mitzuteilen, wo ein Spuren Natriumbisulfid-haltiger und demnach schon hellblau gefärbter Sodalith auf nassem Wege erzielt werden konnte.

Es wurden je 6 g schwach eisenhaltigen Kaolins, Natriumhydroxyds und Natriumbisulfids mit 60 ccm Wasser 97 Stunden bei 197,5—199° erhitzt und ein amorphes, graublaues Produkt No. 37 erhalten,<sup>3</sup> dem wenige Nadeln von Natriumeisensulfid beigemischt waren. An der Luft rotgeglüht, färbte sich dasselbe rosa, dann blau. Beim 2 Minuten dauernden Reiben im Achatmörser wurde die Farbe grün, beim fortgesetzten Reiben änderte sich die letztere nicht, nur wurde eine Schwefelwasserstoffentwicklung merklich. Drückt man das Pulver im Stahlmörser zusammen, so sieht das kompakte Stück nun tiefer blau gefärbt aus, mit einem Stich ins Graue.

<sup>2</sup> Der im Digestor eingeschlossene Sauerstoff ist bei der Oxydation des Natriumbisulfids kaum von Belang, wie ich mich aus einem in Stickstoffatmosphäre ausgeführten Parallelversuche überzeugen konnte; ebensowenig übt die Temperatur einen Einfluß aus: LEMBERG (l. c.) operierte bei 100° und erhielt ebenfalls eine nicht gefärbte Verbindung.

<sup>3</sup> Die Schwefelbestimmung verunglückte.

Als derselbe Versuch No. 37 noch einmal wiederholt wurde, mit der Abänderung, daß das Natriumbisulfid mit 3.6 g Schwefel aufserdem gesättigt wurde, so hat sich ein sehr schwach blau gefärbtes Produkt No. 38 gebildet.<sup>1</sup>

	No. 37	No. 38
H <sub>2</sub> O	5.00	5.25
SiO <sub>2</sub>	34.48	35.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.73	29.60
Na <sub>2</sub> O	23.42	23.03
S	,	,

In Salzsäure war dasselbe ebenfalls unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung löslich; beim Rotglühen trat die Blaufärbung schärfer hervor, während beim Reiben im Achatmörser keine Veränderung zu bemerken war.

Versuche, unter ähnlichen Bedingungen den Ferrocyanid-, Sulfo- cyanid- und den Manganatsodalith zu erhalten, führten nicht zum Ziele, indem die betreffenden Salze in alkalischer Lösung leicht zer- setzt werden.

25. Organosilikate: Formiatsodalith. Werden je 10g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 12,6 HCOONa + H<sub>2</sub>O und 60 ccm Wasser 96 Stunden bei 183—191° erhitzt, so bilden sich neben spärlichen Margariten Globulite eines zum Teil mit Carbonatsodalith<sup>2</sup> ver- mengten Formiatsodaliths No. 39. In Lösung gehen hierbei 0.042 g Kieselsäure neben 0.008 g Thonerde.

	No. 39	No. 39 a	No. 39 b	No. 39 c	No. 39 d
H <sub>2</sub> O	3.28	1.84	1.44	1.98	1.79
SiO <sub>2</sub>	35.69	9.82	25.87	35.57	35.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.43	8.35	22.08	30.35	30.42
Na <sub>2</sub> O	18.50	5.08	13.42	18.45	18.49
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.17	2.17	—	—	—
HCOONa	9.93	—	9.93	13.65	13.52
	100	27.26	72.74	100	100

No. 39 a. Den 2.17% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entsprechender Carbonatsodalith: 4(Na<sub>2</sub>O . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2SiO<sub>2</sub>) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 5H<sub>2</sub>O.

No. 39 b. Der carbonatsodalithfreie Formiatsodalith.

No. 39 c. Derselbe pro 100 berechnet.

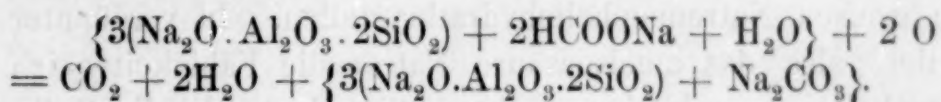
<sup>1</sup> Die Schwefelbestimmung verunglückte.

<sup>2</sup> Derselbe wurde anfangs: St. J. THUGUTT, *Mineralchem. Stud.*, Dorpat, 1891, pag. 59, übersehen.



No. 39 d entspricht der Formel  $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$ .

Das Produkt No. 39, mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis eine alkalische Reaktion nicht mehr zu erkennen war, zeigte folgendes Verhalten: mit Salzsäure zersetzt, reduzierte es sofort alkalische Kaliumpermanganatlösung zu grünem Manganat; beim Kochen mit wenig Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure bildete sich grünes Chromoxyd; mit salpetersäurefreiem Goldchlorid war dagegen keine Reduktion zu bemerken, selbst beim längeren Kochen. Wird der in Salzsäure klar lösliche Formiatsodalith schwach rotgeglüht, so geht er in einen Carbonatsodalith über, dessen Natriumcarbonat durch das Wasser nicht ausgewaschen wird, nach folgender Vorgangsweise:



Da nun einerseits die Oxydation nie eine vollständige ist, andererseits der Carbonatsodalith schon bei der Rotglühhitze einen Teil seiner Kohlensäure verliert, so fallen die Werte für die letztere immer zu niedrig aus. So wurden nach 3 Minuten dauerndem Behandeln des Sodaliths No. 39 in einem bedeckten Platintiegel bei schwacher Rotglut 3,26 % Kohlensäure gefunden,<sup>1</sup> nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Glühen in einer offenen Alkalischale nur 3,14 %. Zieht man davon 0,90 %  $\text{CO}_2$ , die dem ursprünglich beigemengten Carbonatsodalith angehören, ab, so bleiben im ersten Fall nur 2,36 %  $\text{CO}_2$  für den neugebildeten Carbonatsodalith nach.

Der Gesamtnatrongehalt wurde in No. 39 zu 24,23 % gefunden. Der Thonerde des Natronnephelins entsprechen 18,50 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , der Kohlensäure des präformierten Carbonates 1,27 %. Aus dem 4,46 % betragenden Natronüberschusse berechnen sich 5,47 % Ameisensäureanhydrid, denen 3,25 % Kohlensäure des bei Rotglut entstehenden Carbonatsodalithes entsprechen würden; gefunden wurden 2,36 %.

<sup>1</sup> Die Kohlensäure wurde in allen Fällen direkt bestimmt, indem das Silikat mit Salzsäure im GEISSLERSchen Apparat zersetzt und die zuvor getrocknete Kohlensäure in einen LIEBIGSchen Kaliapparat nach Art der Elementaranalyse aspiriert wurde.

Die Ameisensäure mit Hilfe von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure zu Kohlensäure zu oxydieren, gelingt nur sehr unvollständig.

Zieht man vom Gesamtglühverluste (9.65 %) des Ameisensäureanhydrid (5.47 %) und die Kohlensäure des beigemengten Carbonatsodalithes (0.90 %) ab, so bleiben 3.28 % für das Krystallwasser nach. Der Wasserstoff des Ameisensäureanhydrids müßte bei Rotglühhitze und freiem Luftzutritt 1.30 % Wasser ergeben. Die Gesamtwassermenge berechnet sich auf diese Weise zu 4,58 %. Eine direkte Bestimmung ergab 4.26 % Wasser. Die Übereinstimmung ist somit erträglich gut.

In einer verdünnteren Lösung scheint die Bildung des Formiat-sodaliths nicht mehr zu erfolgen. Es wurden je 18 g Kaolin, Natriumhydroxyd und ameisensaures Natron mit 150 ccm Wasser 95 Stunden bei 186—191° erhitzt. Das Produkt bestand zum größten Teil aus Globuliten von Carbonatsodalith, daneben aus ca. 3 g schönen großen Natronnephelinhydratkrystallen. In verdünnter Lösung verliert also das ameisensaure Natron die Fähigkeit, sich mit Natronnephelin zu verbinden, es begünstigt dafür die Krystallisation des letzteren.

Es trat ebenfalls keine Addition von Natriumformiat ein, als 8 g Natronnephelinhydrat mit 30 g  $\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$ , 4 g Natriumhydroxyd und 150 ccm Wasser 96 Stunden bei 189—193° erhitzt wurden. In Lösung gingen 0.0255 g Kieselsäure und 0.035 g Thonerde. In beiden Fällen blieb die Ameisensäure in der Lösung unzersetzt nach.

26. Acetatsodalith. Es wurden je 24 g Kaolin, Natriumhydroxyd und essigsaures Natron<sup>1</sup> mit 120 ccm Wasser 55 Stunden bei 180—215° erhitzt und neben wenigen größeren Kugeln, polygonalen Körnern und Nadeln ein meist aus Globuliten, von 0.0019 mm im Durchmesser, bestehendes, in verdünnter Salzsäure klar, ohne Aufbrausen sich lösendes Produkt No. 40 erhalten. Die Gegenwart von Essigsäure wurde in demselben durch die Kakodyl- und die Äthylacetatprobe dargethan.

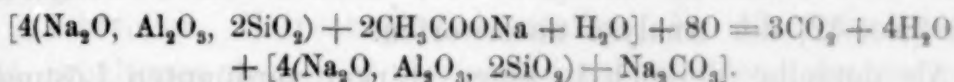
	No. 40	No. 40 a
$\text{H}_2\text{O}$	1.78	1.36
$\text{SiO}_2$	35.40	36.42
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30.60	30.96
$\text{Na}_2\text{O}$	18.83	18.82
$\text{CH}_3\text{COONa}$	13.46	12.44
	100.07	100

<sup>1</sup> Dasselbe war schwefelsäurefrei und enthielt nur Spuren Chlor.



No. 40 a entspricht der Formel  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ .

In der Rotglühhitze entweicht hauptsächlich das Wasser und das Aceton, in Summa 6.50 %, und es hinterbleibt ein Carbonat-sodalith<sup>1</sup>:



Aus dem Kohlensäuregehalte des letzteren berechnet, erhält man 7.88 % Essigsäureanhydrid, während dem Natronüberschusse 8.37 % entsprechen. Der so berechnete Wert für Natriumacetat ist etwas höher, als derjenige in No. 40 a, und, nach der Analogie mit früheren Versuchen zu schließen, ist es gar nicht unwahrscheinlich, daß in einer verdünnteren Lösung ein salzreicherer Produkt sich erzielen ließe, entsprechend der Formel:  $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Im Exsiccator giebt No. 40 0.13 % Wasser an Schwefelsäure ab, welches wohl als Feuchtigkeitswasser angesehen werden kann. Zieht man letzteres, sowie das Essigsäureanhydrid vom Gesamtglühverluste (10.28 %) ab, so bleiben 1.78 % für das Krystallwasser nach.

Versuche, das essigsaure Natron mit dem Natronnephelin auf trockenem Wege zu verbinden, schlugen fehl, weil das essigsaure Natron leicht zersetzt wird, sobald man es über dessen Schmelzpunkt erhitzt.

Bei ca. 200° ließen sich nur die beiden niedersten Glieder der Fettsäurereihe in Form von Natronsalzen mit dem Natronnephelin zu entsprechenden Sodalithen vereinigen. Die Natronsalze der höheren Glieder, sowie der Benzoesäure traten nicht in Verbindung mit dem Natronnephelin ein, begünstigten aber zumeist, allein durch ihre Gegenwart, die Krystallisation desselben.

So bildeten sich beim 78 stündigen Erhitzen von je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und propionsaurem Natron<sup>2</sup> mit 50 ccm Wasser bei 200—220° zur Hälfte prachtvoll ausgebildete, seidenglänzende, bis

<sup>1</sup> Aus demselben läßt sich durch Wasser kein kohlensaures Natron auslaugen. Die Kohlensäure geht erst in der Weißglühhitze fort; dieselbe wurde in dem GEISSLERSCHEN Apparate zu 3.40 % bestimmt, während der Formel 40a 3.32 % entsprechen.

<sup>2</sup> Dieses, sowie alle folgenden organischen Salze wurden durch Neutralisation der entsprechenden Säure (KAHLBAUM) mit Natriumhydroxyd erhalten.

0.461 mm lange und 0.098 mm breite Krystalsäulchen<sup>1</sup> und tafelförmige Vierlinge von 0.3379 mm im Querschnitt, von Natronnephelinhydrat No. 41, zur Hälfte winzige Nadeln und Globulite von demselben Natronnephelinhydrat und von Carbonatsodalith. Da eine mechanische Trennung unmöglich war, so wurde das Gemenge beider Stoffe (No. 42) der Analyse unterworfen.

Als derselbe Versuch in einer stärker verdünnten Lösung (mit 160 ccm Wasser) bei 207—209° und einer Einwirkungsdauer von 147 Stunden wiederholt wurde, waren die gebildeten Natronnephelinhydratkrystalle No. 43 nicht mehr so groß: die Maximallänge derselben betrug 0.025 mm bei einer Maximalbreite von 0.0152 mm. Die Flächenkombination ist sonst dieselbe geblieben.

	No. 41	No. 42	No. 43
H <sub>2</sub> O	7.35	9.35	7.40
SiO <sub>2</sub>	38.93	36.41	38.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.40	31.65	33.60
Na <sub>2</sub> O	20.32	19.10	20.56
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		3.49	
	100	100	100.06

Je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und normalbuttersaures Natron mit 50 ccm Wasser 53 Stunden bei 220° erhitzt, ergaben das Natronnephelinhydrat No. 44. Die Maximallänge der Säulchen betrug nunmehr 0,344 mm, bei einer Breite von 0.0983 mm. — Kurze (0.019 mm lange und 0.0114 mm breite) Säulchen walteten meist vor. Die Buttersäure scheint sich zum Teil zersetzt zu haben, indem die andere Hälfte des Produktes neben etwas Nephelin fast nur aus Carbonatsodalith No. 45 bestand.

	No. 44	No. 45	No. 45 a
H <sub>2</sub> O	7.20	9.77	9.21
SiO <sub>2</sub>	39.00	36.65	35.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.76	29.97	29.82
Na <sub>2</sub> O	20.22	18.23	18.13
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		6.21	7.75
	100.18	100.83	100

<sup>1</sup> Mit dem GROTHschen Geniometer konnte nur der Winkel zwischen  $\infty P \infty$  und  $\infty \bar{P} \infty$  gemessen werden und wurde fast genau zu 90° gefunden. Die übrigen Flächen waren selbst für leidlich erkennbare Reflexbilder zu klein. Die Messung hat Herr P. ARNDT, Assistent am hiesigen Mineralogischen Institute, gütigst ausgeführt, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen lebhaften Dank ausspreche.



No. 45 a entspricht der Formel  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Als dasselbe Experiment bei 190—200° und einer Versuchsdauer von 79 Stunden noch einmal wiederholt wurde, trat nur geringe Carbonatsodalithbildung ein; die Hauptmasse des Produktes bestand aus prachtvollen Natronnephelinkrystallen No. 46, die den in No. 41 erhaltenen in keiner Beziehung nachstanden; der geringere, aus feinen Nadeln bestehende Teil zeigte die Zusammensetzung No. 47.

Ob hier die längere Versuchsdauer oder die niedrigere Temperatur für die Ausbildung größerer Krystalle von Einfluss gewesen ist, läßt sich zur Zeit nicht entscheiden. Jedenfalls sind bei künftigen Versuchen diese zwei Faktoren nicht außer acht zu lassen.

Als je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und isovaleriansaures Natron mit 50 ccm Wasser 78 Stunden bei 195 bis 215° erhitzt wurden, so bildeten sich neben unregelmäßigen, 0.004 mm großen Körnern und 0.0003 mm großen Globuliten winzige (0.0038 mm lange und 0.0002 mm breite) Nadeln von Natriumnephelinhydrat und von Carbonatsodalith. Analysiert wurde das Gemenge No. 48<sup>1</sup>.

	No. 46	No. 47	No. 48	No. 49
H <sub>2</sub> O	7.35	11.55	10.11	10.21
SiO <sub>2</sub>	39.00	36.50	36.34	34.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.95	31.07	30.70	29.00
Na <sub>2</sub> O	20.41	18.86	18.66	17.60
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		2.41	4.19	8.88
	99.71	100.39	100	100.04

Das isovaleriansaure Natron fördert die Krystallisation von Natronnephelinhydrat unter diesen Bedingungen nicht.

Beim Erhitzen von je 6 g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 8 g benzoesauren Natrons und 50 ccm Wasser während 55 Stunden bei 200—205° bildeten sich zur Hälfte schöne, 0.0247 mm lange und 0.0152 mm breite Krystallsäulchen von Natronnephelinhydrat mit 7.66% Wasser, zur Hälfte winzige Nadeln und Globulite von Carbonatsodalith No. 49.

Die Krystallisation von Kalinephelin, sowie von Carbonatsodalith wird nicht durch die Gegenwart organischer fettsaurer Salze irgend wie besonders begünstigt.

<sup>1</sup> Eine mechanische Trennung der einzelnen Bestandteile war nicht ausführbar.

Je 6 g Kaolin, Kaliumhydroxyd und buttersaures Kali mit 55 ccm Wasser 76 Stunden lang bei 200—218° erhitzt, ergaben neben feinen Nadeln und Globuliten meist 0.009 mm lange und 0.0057 mm breite hexagonale Säulchen von Kalinephelin No. 50. Bei der Flächenkombination: oP, ∞ P waltete einmal oP, das andere Mal ∞ P vor.

No. 50 a entspricht der Formel  $K_2O, Al_2O_3, 2SiO_2$ .

Je 6 g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 4 g buttersaures Natron, 2 g Natriumcarbonat und 50 ccm Wasser bei 200—220° 78 Stunden lang erhitzt, ergaben den meist in Form von Globuliten, daneben auch wenigen 0.0114 mm langen und 0,00038 mm breiten Nadeln ausgebildeten Carbonatsodalith No. 51.

	No. 50	No. 50 a	No. 51
H <sub>2</sub> O	0.93	—	7.65
SiO <sub>2</sub>	37.27	37.98	34.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.18	32.27	30.00
K <sub>2</sub> O	29.62	29.75	—
Na <sub>2</sub> O			18.33
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			9.11
	100	100	100

27. Oxalatsodalith. Je 24 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumoxalat mit 120 ccm Wasser 95 Stunden bei 186—191° erhitzt, ergaben neben wenig Carbonatsodalith den in Form von Globuliten ausgebildeten Oxalatsodalith No. 52.

	No. 52	No. 52 a
H <sub>2</sub> O	8.16	7.84
SiO <sub>2</sub>	35.30	34.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.70	29.61
Na <sub>2</sub> O	17.50	18.00
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.82	9.72
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.56	—
	100.04	100

No. 52a entspricht der Formel  $4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_2C_2O_4 + 6H_2O$ .

Die Kohlensäure des Carbonatsodaliths wurde direkt bestimmt nach dem beim Formiatsodalith eingeschlagenen Verfahren. Der Gehalt an Oxalsäureanhydrid wurde aus der Kohlensäuremenge berechnet, welche das Produkt No. 52 beim Zersetzen mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd im GEISSLERSchen Apparate entwickelt hatte. Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt. Der Gesamtglühverlust bei Weißglut wurde zu 13.49 % gefunden, womit die Summe



von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3$  und  $\text{CO}_2 = 8.16 + 4.74 + 0.33 = 13.23\%$  genügend gut übereinstimmt.

Um die Oxalsäure qualitativ nachzuweisen, empfiehlt sich, den Oxalatsodalith mit Essigsäure zu versetzen, wobei Kieselsäure und ein Teil Thonerde zur Abscheidung gelangen; der Rest der Thonerde wird mit Ammoniak gefällt und das Filtrat mit Chlorcalcium versetzt. Salzsäure ist weniger geeignet, weil beim Eindampfen der salzsauren Lösung behufs der Kieselsäureabscheidung ein nicht unbeträchtlicher Teil Oxalsäure zersetzt resp. verflüchtigt wird. In der Rotglühhitze geht der Oxalatsodalith in Carbonatsodalith über.

Die Existenz der Organosilikate ist auch in der Natur zu erwarten. Bekanntlich treten in Torfmooren, Sümpfen und Morästen organische Säuren auf. In der Mineralquelle zu Brückenau in Bayern wies SCHEEBER<sup>1</sup> Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure nach. Das Sinnberger Wasser enthält pro Liter, neben Spuren von ameisensaurem Natron, 0.0012 g Natriumbutyrat, -propionat und -acetat. Später fand auch FRESSENIUS<sup>2</sup> in der Mineralquelle zu Weilbach Ameisensäure und Propionsäure. Treffen nun solche Gewässer mit Thonerde und kieselsaurem Natron zusammen, so sind alle Bedingungen zur Bildung der eben beschriebenen Organosilikate gegeben. Dafs auch Oxalsäure in manchen natürlichen Gewässern nicht fehlen wird, kann man aus der Existenz der natürlichen Eisen- und Calciumoxalate schliessen. Vermutlich wird die Ackerkrume eine Fundgrube sehr verschiedenartiger Sodalithe sein. Der Nachweis derselben in dem Boden ist in erster Reihe von der weiteren Entwicklung der mikrochemischen Analyse abhängig.

(Fortsetzung folgt.)

*Mineralogisches Institut der k. Universität Dorpat.*

<sup>1</sup> L. A. (1856), 99, 257—286.

<sup>2</sup> Journ. pr. Chem. (1857), 70, 1—33.

Je 6 g Kaolin, Kaliumhydroxyd und buttersaures Kali mit 55 ccm Wasser 76 Stunden lang bei 200—218° erhitzt, ergaben neben feinen Nadeln und Globuliten meist 0.009 mm lange und 0.0057 mm breite hexagonale Säulchen von Kalinephelin No. 50. Bei der Flächenkombination: oP, ∞ P waltete einmal oP, das andere Mal ∞ P vor.

No. 50 a entspricht der Formel  $K_2O, Al_2O_3, 2SiO_2$ .

Je 6 g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 4 g buttersaures Natron, 2 g Natriumcarbonat und 50 ccm Wasser bei 200—220° 78 Stunden lang erhitzt, ergaben den meist in Form von Globuliten, daneben auch wenigen 0.0114 mm langen und 0,00038 mm breiten Nadeln ausgebildeten Carbonatsodalith No. 51.

	No. 50	No. 50 a	No. 51
H <sub>2</sub> O	0.93	—	7.65
SiO <sub>2</sub>	37.27	37.98	34.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.18	32.27	30.00
K <sub>2</sub> O	29.62	29.75	—
Na <sub>2</sub> O	—	—	18.33
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	9.11
	100	100	100

27. Oxalatsodalith. Je 24 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumoxalat mit 120 ccm Wasser 95 Stunden bei 186—191° erhitzt, ergaben neben wenig Carbonatsodalith den in Form von Globuliten ausgebildeten Oxalatsodalith No. 52.

	No. 52	No. 52 a
H <sub>2</sub> O	8.16	7.84
SiO <sub>2</sub>	35.30	34.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.70	29.61
Na <sub>2</sub> O	17.50	18.00
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.82	9.72
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.56	—
	100.04	100

No. 52a entspricht der Formel  $4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_2C_2O_4 + 6H_2O$ .

Die Kohlensäure des Carbonatsodaliths wurde direkt bestimmt nach dem beim Formiatsodalith eingeschlagenen Verfahren. Der Gehalt an Oxalsäureanhydrid wurde aus der Kohlensäuremenge berechnet, welche das Produkt No. 52 beim Zersetzen mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd im GEISSLERSchen Apparate entwickelt hatte. Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt. Der Gesamtglühverlust bei Weißglut wurde zu 13.49 % gefunden, womit die Summe



von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3$  und  $\text{CO}_2 = 8.16 + 4.74 + 0.33 = 13.23\%$  genügend gut übereinstimmt.

Um die Oxalsäure qualitativ nachzuweisen, empfiehlt sich, den Oxalatsodalith mit Essigsäure zu versetzen, wobei Kieselsäure und ein Teil Thonerde zur Abscheidung gelangen; der Rest der Thonerde wird mit Ammoniak gefällt und das Filtrat mit Chlorcalcium versetzt. Salzsäure ist weniger geeignet, weil beim Eindampfen der salzsauren Lösung behufs der Kieselsäureabscheidung ein nicht unbeträchtlicher Teil Oxalsäure zersetzt resp. verflüchtigt wird. In der Rotglühhitze geht der Oxalatsodalith in Carbonatsodalith über.

Die Existenz der Organosilikate ist auch in der Natur zu erwarten. Bekanntlich treten in Torfmooren, Sümpfen und Morästen organische Säuren auf. In der Mineralquelle zu Brückenau in Bayern wies SCHEERER<sup>1</sup> Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure nach. Das Sinnberger Wasser enthält pro Liter, neben Spuren von ameisensaurem Natron, 0.0012 g Natriumbutyrat, -propionat und -acetat. Später fand auch FRESSENIUS<sup>2</sup> in der Mineralquelle zu Weilbach Ameisensäure und Propionsäure. Treffen nun solche Gewässer mit Thonerde und kieselsaurem Natron zusammen, so sind alle Bedingungen zur Bildung der eben beschriebenen Organosilikate gegeben. Dafs auch Oxalsäure in manchen natürlichen Gewässern nicht fehlen wird, kann man aus der Existenz der natürlichen Eisen- und Calciumoxalate schliessen. Vermutlich wird die Ackerkrume eine Fundgrube sehr verschiedenartiger Sodalithe sein. Der Nachweis derselben in dem Boden ist in erster Reihe von der weiteren Entwicklung der mikrochemischen Analyse abhängig.

(Fortsetzung folgt.)

*Mineralogisches Institut der k. Universität Dorpat.*

<sup>1</sup> L. A. (1856), 99, 257—286.

<sup>2</sup> Journ. pr. Chem. (1857), 70, 1—33.

## Referate.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

**Studien zur Energetik**, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 563 bis 578.)

Die eingehenden Erörterungen über die Zurückführung der gesamten Physik und Chemie auf Mechanik können nicht im Auszuge gebracht werden.

Hofmann.

**Chemische Fernwirkung**, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chemie* 9, 540 bis 552.)

Bildet man einen Bügel aus Zink und Platin und senkt dessen beide Arme in einiger Entfernung voneinander in eine Kaliumsulfatlösung so ein, daß die Flüssigkeitsanteile, welche die beiden Arme umgeben, durch eine Scheidewand von porösem Material getrennt sind, so löst sich das Zink auf, wenn man die Flüssigkeit am Platin ansäuert. Ebenso lösen sich Gold und Silber in neutralen Salzlösungen auf, wenn man auf das sie berührende Platin die üblichen Lösungsmittel dieser Metalle einwirken läßt, nicht aber, wenn man umgekehrt das Lösungsmittel der in Berührung mit dem zu lösenden Metall stehenden Flüssigkeit zusetzt. Auf Grund der Theorie der freien Zonen von ARRHENIUS giebt Verfasser eine einleuchtende Erklärung dieser Erscheinungen.

Hofmann.

**Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen**, von ARTHUR A. NOYES. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 603—632.)

Die Untersuchung wurde angestellt mit der Absicht, zu zeigen, daß Löslichkeitsversuche eine neue und genaue Methode liefern, um die Dissoziation der Salze zu bestimmen, und mit dem speziellen Zweck, diese Methode anzuwenden, um Kenntnis in Bezug auf die Dissoziation der Chloride der verschiedenen Elemente zu erlangen.

Hofmann.

**Erwiderung auf einen von Herrn ARRHENIUS erhobenen Einwand**, von MAX PLANCK. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 636—637.)

Verfasser erklärt den von ARRHENIUS (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 330) gegen seinen, für die RAOULT-VANT' HOFFschen Dampfspannungs- und Gefrierpunkts-gesetze gegebenen Beweis erhobenen Einwand für nicht stichhaltig.

Hofmann.

**Zur Thermochemie des Hydrazins und des Hydroxylamins**, von JULIUS THOMSEN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 633—635.)

Verfasser weist nach, daß der von ihm für die Bildungswärme des Hydroxylamins durch Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung gefundene Wert mit dem neuerdings von BERTHELOT erhaltenen übereinstimmt, wodurch der von ROBERT BACH (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 253) gegen diese Methode erhobene Einwand entkräftet wird. Daß Herr BACH mittelst derselben zu einem unrichtigen Werte für die Bildungswärme des Hydrazins gelangte, liegt nach dem Verfasser in einer mangelhaften Untersuchung des chemischen Prozesses bei der Oxydation von Hydrazin durch Silbernitrat.

Hofmann.



**Über die Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution**, von A. HANDL und R. PRIBRAM. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 529—540.)

**Über die Farbe der Ionen**, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 579 bis 602.)

Da nach der Dissoziationstheorie in einer sehr verdünnten Salzlösung die ursprüngliche Verbindung in ihre Ionen dissoziiert ist, so wird, falls nur eines der letzteren gefärbt ist, das Absorptionsspektrum einer so verdünnten Lösung das gleiche bleiben, wenn das nichtgefärbte Ion durch ein anderes ersetzt wird. An den verschiedenen Salzen der Übermangansäure, der Fluorescinderivate und vieler anderer Farbstoffe von saurem und basischem Charakter wird dies experimentell nachgewiesen.

Hofmann.

**Über Lösung und Pseudolösung**, von H. PICTON und S. E. LINDER. (*Journ. chem. soc.* 61, 148.)

Es wurde gefunden, 1. dafs die kolloidalen Lösungen von Merkurisulfid und Arsentrisulfid aus noch unter dem Mikroskop erkennbaren Teilchen bestehen; 2. dafs alle kolloidalen Sulfidlösungen, sowie kolloidales Ferri-, Chromi-, Aluminium-Hydroxyd und hydratische Kieselsäure im Zustand von gelösten Aggregaten sich befinden, welche durch optische oder andere Mittel erkennbar gemacht werden können; 3. dafs der Zustand der kolloidalen Molybdän- und Kieselsäure (bei Gegenwart von Salzsäure) eine viel feinere Verteilung als den der Aggregate aufweist und folglich durch die gewöhnlichen Methoden nicht mehr entdeckt werden kann; 4. dafs die Lösungen von Ferrihydroxyd in Ferrichlorid (krystallisiert als  $9\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeCl}_3$ ) genügend grofse Molekular-Aggregate enthalten, welche leicht durch optische oder andere Methoden zu erkennen sind; 5. dafs dialysierte Kieselsäure, ähnlich dem Antimonsulfid, fortschreitende molekulare Kondensation erleidet; 6. dafs bei gewissen kolloidalen Lösungen die gelöste Substanz als ein unverändertes Ganzes von den Polen des elektrischen Stromes abgestofsen wird. Obiges als Ergänzung zu Referat *dies. Zeitschr.* 1, 326. F. W. Schmidt.

**Über mehrbasische Säuren**, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 553 bis 562.)

Wie der Verfasser schon früher gezeigt hat, unterliegen die zweibasischen Säuren der Dissoziation in ihre Ionen stufenweise, indem, wenn  $\text{H}_2\text{R}$  eine solche Säure bezeichnet, der Zerfall sich zunächst nach dem Schema  $\text{H}^+ + \text{HR}^-$  vollzieht. Ist die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms bis mindestens zur Hälfte erfolgt, so beginnt bei einigen Säuren die zweite Stufe der Dissoziation nach dem Schema:  $\text{HR}^- = \text{H}^+ + \text{R}^{2-}$ , während bei anderen Säuren dies erst stattfindet, nachdem die Dissoziation nach dem ersten Schema bis auf 70 und 80 % getrieben wurde. Dieses verschiedene Verhalten erklärt der Verfasser daraus, dafs nach Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms das nunmehr negativ geladene Ion noch eine zweite negative Ladung aufnehmen mufs, um auch das zweite Wasserstoffatom als positiv geladenes Ion entlassen zu können. Je näher sich dann am zweiwertigen Ion beide Ladungen liegen, um so schwerer wird sich dieses bilden, um so geringere Tendenz wird das zweite Wasserstoffatom haben, sich abzuspalten, und umgekehrt.

Hofmann.

**Die Dissoziation von flüssigem Stickstoffdioxyd**, von W. OSTWALD. (*Journ. chem. soc.* 61, 242.)

Auf Grund der Versuche von CUNDALL (*Trans.* 59, 1076), welcher mit Lösungen von Stickstoffdioxyd in Chloroform arbeitete, bespricht OSTWALD die Thatsache, daß Stickstoffdioxyd nach dem gleichen Gesetz sowohl in verdünnter Lösung als im Gaszustande dissoziiert, daß aber im letzteren Fall die Dissoziation bedeutend rascher fortschreitet.

F. W. Schmidt.

**Temperaturbestimmung der Dämpfe siedenden Salzlösungen**, von JOJI SAKURAI. (*Journ. chem. soc.* 62, 495—508.)

Verfasser findet als Ergebnis zahlreicher, sorgfältig angestellter, Versuche, bei denen vor allem die Abkühlung des angewendeten Apparates durch die Außenluft zu verhindern war, daß die Dämpfe siedender Salzlösungen genau dieselbe Temperatur haben wie die Lösungen selbst.

Rosenheim.

**Über die Dichte verflüssigter Gase und ihrer gesättigten Dämpfe und über die Konstanten des statischen Punktes der Kohlensäure**, von E. H. AMAGAT. (*Compt. rend.* 114, 1322—1326.)

Fortsetzung der ersten Mitteilung. (*Compt. rend.* 114, 1093.)

Rich. Meyer.

**Über die Fortpflanzung der Wärme in Krystallen**, von ED. JANNETAZ. (*Compt. rend.* 114, 1352—1355.)

Verfasser hat das von ihm ausgesprochene Gesetz (vergl. *Ann. Chim. Phys.*, Mai 1873), daß die thermischen Axen den Flächen der leichtesten Spaltbarkeit parallel sind, an zahlreichen krystallisierten Mineralen des quadratischen und hexagonalen Systems bestätigt gefunden.

Rich. Meyer.

## Anorganische Chemie.

**Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff**, von M. A. ADAMS. (*Journ. chem. soc.* 61, 310.)

Die Methode läßt sich nur schwer im Auszuge wiedergeben, da zur Beschreibung derselben die Abbildung des zu den Versuchen benutzten Apparates notwendig ist. Im Prinzip richtet ADAMS sein Hauptaugenmerk darauf, daß eine Einwirkung der umgebenden Atmosphäre (oder auch anderer Gase) auf das zu untersuchende Wasser von vornherein, sowie während des Versuches vollkommen ausgeschlossen erscheint.

F. W. Schmidt.

**Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelblumen**, von A. COLEFAX (*Journ. chem. soc.* 61, 199.)

Selbst im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur reagiert schweflige Säure mit Schwefelblumen. Bei höherer Temperatur wird die Reaktion beschleunigt und es bilden sich neben Thioschwefelsäure (?) Trithion- oder Tetrathionsäure, während Pentathionsäure nicht nachgewiesen werden konnte.

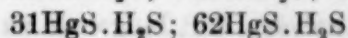
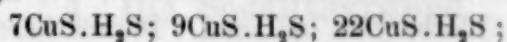
F. W. Schmidt.

**Über einige Metall-Hydrosulfide**, von S. E. LINDER und H. PICTON (*Journ. chem. soc.* 61, 114.)

In Ergänzung zu diese Zeitschrift 1, 329, Referat, ist hervorzuheben: 1. Die meisten der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle sind befähigt, Hydrosulfide zu bilden; 2. letztere sind manchmal wohl definierte Verbindungen von



ziemlicher Beständigkeit, obgleich sie hohes Molekulargewicht besitzen; 3. die Einwirkung von Säuren scheint in der Regel einen Verlust des Hydrosulfide an Schwefelwasserstoff herbeizuführen (?) und so die Bildung von Verbindungen mit immer höherem Molekulargewicht zu verursachen; 4. durch Auflösen der gefällten Sulfide in Schwefelwasserstoffwasser (!) oder anderen Mitteln werden oft Lösungen dieser Hydrosulfide gebildet, welche selbst nach monatelangen Stehen keine Neigung, einen Niederschlag ausfallen zu lassen, zeigen; 5. würden Körper von der Zusammensetzung



erhalten; 6. Wismut scheint kein Hydrosulfid bilden zu können.

F. W. Schmidt.

**Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Metalle und Metalloxyde**, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 114, 1429—1432.)

Die Edelmetalle werden durch  $\text{NO}_2$  gar nicht, Quecksilber und Aluminium nur sehr wenig angegriffen, in welcher Form man sie auch anwendet, wogegen die im Wasserstoffstrom reduzierten Metalle: Ni, Co, Fe, Cu bei Temperaturen unter  $500^\circ$  oxydiert werden. Palladiumwasserstoff bildet  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , ohne daß das Metall dabei oxydiert wird. Die niederen Oxyde von Mn, W, U, Mo, Ti, Cu und V werden mit Ausnahme des Kupferoxyduls in höhere Oxyde übergeführt.

Rich. Meyer.

**Über einige Eigenschaften der Metalle der alkalischen Erden**, von M. L. MAQUENNE (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 366—373.)

Durch Erhitzen der auf elektrolytischem Wege dargestellten Amalgame von Baryum, Strontium und Calcium im Vacuum erhält der Verfasser ca. 25 prozentige Legierungen, an denen er die Eigenschaften dieser Metalle studiert. Von denselben sind hervorzuheben die folgenden:

In einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, bilden sich die Körper  $\text{N}_2\text{Ba}_3$ ,  $\text{N}_2\text{Sr}_3$ ,  $\text{N}_2\text{Ca}_3$ . Dieselben zersetzen sich mit Wasser energisch nach folgender Gleichung:  $\text{N}_2\text{Ba}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ba}(\text{HO})_2 + 2\text{NH}_3$ . Mit Kohle erhitzt, liefern sie die Verbindungen  $\text{C}_2\text{Ba}$ ,  $\text{C}_2\text{Sr}$ ,  $\text{C}_2\text{Ca}$ , welche mit Wasser in Acetylen und Hydroxyd zerfallen. Erhitzt man endlich  $\text{N}_2\text{Ba}_3$  mit Kohle, so bildet sich etwas Cyanbaryum.

Hofmann.

**Über die basischen Zinknitrate**, von J. RIBAN. (*Compt. rend.* 114, 1357 bis 1358.)

Beim Kochen von verdünnter Salpetersäure mit einem Überschufs von metallischem Zink bilden sich neben amorphem, basischem Salz die beiden in Nadeln bzw. Blättern krystallisierenden basischen Nitrate:  $6\text{ZnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $6\text{ZnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Rich. Meyer.

**Über die Permolybdate**, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 114, 1358—1361.)

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Molybdate (vergl. *Compt. rend.* 112, 720) hat zur Darstellung folgender neuer Permolybdate geführt: Natriumpermolybdat  $\text{NaMoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  gelbe, prismatische, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, welche bei  $80^\circ$  im Krystallwasser schmelzen und gegen  $200^\circ$  Sauerstoff abgeben. Magnesiumpermolybdat:  $\text{MgMo}_2\text{O}_8 + 10\text{H}_2\text{O}$ , Baryumpermolybdat  $\text{BaMo}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$  mikroskopische, gelbe, optisch aktive Oktaeder. Die Salze der Schwermetalle (Cu, Ag, Hg) haben entsprechende Zusammensetzung und

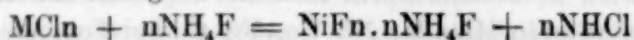
wurden erhalten durch doppelte Umsetzung der Metallnitrats mit Ammoniumpermolybdat. *Rich. Meyer.*

**Über die Bindung des Jods durch Stärke**, von G. ROUVIER. (*Compt. rend.* 114, 1366—1367.)

Zu überschüssiger Stärkelösung wurde ein bestimmtes Volum titrierter Jodlösung und eine gesättigte Chlorammoniumlösung zugegeben. In der niedergeschlagenen salmiakhaltigen Jodstärke wurde nach wiederholtem Dekantieren der Kohlenstoffgehalt durch Verbrennung, Auffangen der Kohlensäure in Ammoniak und Fällen mit Chlorbaryum bestimmt. Daraus berechnete sich im Mittel aus fünf gut übereinstimmenden Analysen der Jodgehalt zu 8,8%. Die Formel:  $(C_6H_{10}O_5)_8 J$  fordert 8,92% J. In Übereinstimmung hiermit hatte früher MYLIUS (Ber. 20, 693) bei Anwendung eines Jodüberschusses die Verbindung  $(C_6H_{10}O_5)_4 J = (C_6H_{10}O_5)_8 J_2$  erhalten. *Rich. Meyer.*

**Über krystallisierte, wasserfreie Nickel- und Kobaltfluoride**, von C. POULENC. (*Compt. rend.* 114, 1426—1429.)

Im Sinne der Gleichung:



erhält man das amorphe Doppelfluorür, welches durch Erhitzen in Fluorammonium und amorphes Metallfluorid gespalten wird. Letzteres wird dann durch Erhitzen in einem Strome wasserfreier Flusssäure in den krystallisierten Zustand übergeführt.

Das Nickelfluorid krystallisiert in grünen Prismen, ist fast unlöslich in Wasser und wird von Mineralsäuren nicht angegriffen; an der Luft erhitzt, giebt es Nickeloxyd; Wasserdampf zersetzt es unter Bildung von krystallisiertem Oxyd. Das Kobaltfluorid ist im Gegensatz zu dem des Nickels sehr schwer flüchtig, krystallisiert in kleinen verästelten roten Prismen und verhält sich im übrigen wie das Nickelfluorid. *Rich. Meyer.*

---

## Bücherschau.

**Spezielle Methoden der Analyse.** Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie, von G. KRÜSS. XII u. 104 Seiten. Verlag von Leopold Voss.

Während über verschiedene spezielle Methoden der Analyse (Gasanalyse, Spektralanalyse, Elektrolyse) besondere Fachwerke existieren, fehlt es an einem Leitfaden, welcher die physikalisch-chemischen Methoden für die Bedürfnisse der Chemiker behandelt. Der Herr Verfasser beschreibt nun in dem vorliegenden Buche die Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester und flüssiger Körper, die Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes und der spezifischen Wärme, ferner die quantitative Spektralanalyse, Kolorimetrie und Polarisationsanalyse. Sämtliche Kapitel sind in möglichster Kürze außerordentlich klar und sachlich behandelt, so daß das Buch zum Selbststudium und zu den praktischen Arbeiten im Laboratorium vorzüglich geeignet ist. Das Buch wird jedem Chemiker, welcher sich mit allen Zweigen der analytischen Chemie vertraut machen will, unentbehrlich sein. *A. Classen.*

---



## Mineralchemische Studien.

Von

ST. J. THUGUTT in Dorpat.

### I. Die Sodalithgruppe.

(Fortsetzung.)

28. Kalisodalithe. Nach LEMBERG<sup>1</sup> verhalten sich Kalium und Natrium durchaus ungleichartig. Diese Ungleichartigkeit findet unter anderem darin ihren Ausdruck, daß die Natronverbindungen sich mit verschiedenen Salzen zu Doppelverbindungen vereinigen, während die entsprechenden Kaliverbindungen dieses in der Regel nicht thun. So sind Natronsodalithe mit sehr verschiedenen Salzen darstellbar, während Kalisodalithe unbekannt sind, den Kaliumchlorid-sodalith ausgenommen. Vergeblich waren alle Bemühungen LEMBERGS<sup>2</sup>, den Kali-sulfat-, sulfid-, carbonat-, silikat- und -hydratsodalith zu erhalten. Ähnlich ging es GMELIN<sup>3</sup> und vielen anderen Forschern bei dem Versuche, das Kaliultramarin nach dem für das Natronultramarin angewandten Verfahren zu erhalten. Später wurde zwar der Kaliumbisulfidsodalith erhalten, aber auf dem Umwege<sup>4</sup>, und deshalb ist die Möglichkeit einer indirekten Bildung der übrigen Kalisodalithe jedenfalls nicht ausgeschlossen.

In folgendem wurden auch andere Kalisalze in Bezug auf ihre Fähigkeit, sich mit dem Kalinephelin zu verbinden, einer Prüfung unterzogen.

Je 6 g Elaeolith von Miask No. 53<sup>5</sup>, arsensaures Kali und Kaliumhydroxyd mit 50 ccm Wasser 55 Stunden bei 209—210° erhitzt, ergaben den, meist aus unregelmäßigen doppelt brechenden Körnern, daneben aus spärlichen hexagonalen Täfelchen bestehenden Kalinephelin No. 54, dem etwas Natronarseniatsodalith beigemengt war.

14 g Natriumwolframat mit je 7 g Kaolin und Kaliumhydroxyd und 47 ccm Wasser 55 Stunden bei 209—210° erhitzt, ergaben,

<sup>1</sup> *Z. d. d. G. G.*, (1876) 568, 595—598; (1883) 573, 588, 598, 607, 613, 617; (1885) 965—966, 981, 998, 999; (1887) 570; (1888) 628.

<sup>2</sup> *Z. d. d. G. G.*, (1883) 587—590, 594 ff., 607.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.*, (1828) 14, 363.

<sup>4</sup> HEUMANN. L. A. (1880) 201, 262.

<sup>5</sup> Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG; vergl. auch dessen Analyse 1876. *Z. d. d. G. G.*, 549, No. 3 f.

neben spärlichen Säulchen, hauptsächlich gut ausgebildete, bis 0,0442 mm grofse, hexagonale Täfelchen von Kalinephelin No. 55, deren Prismenwinkel zu  $120^\circ$  unter Mikroskop gemessen werden konnte. Der Natronwolframiatsodalith bildete eine nur sehr untergeordnete Beimengung.

	No. 53	No. 54	No. 55	No. 56
H <sub>2</sub> O	1.31	0.40	2.25	0.55
SiO <sub>2</sub>	43.82	37.95	36.50	37.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.47	32.10	30.55	32.75
CaO	0.27			
K <sub>2</sub> O	5.55	26.79	20.72	23.87
Na <sub>2</sub> O	16.13	2.08	6.52	4.04
WO <sub>3</sub>			2.15	
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.42		
CrO <sub>3</sub>				0,53
	100.55	99.74	98.69	99.64

12 g Kaliumhydroxyd, dem etwas NaOH beigemischt war, mit je 6 g Kaolin und Kaliumbichromat und 45 ccm Wasser 55 Stunden bei  $209-210^\circ$  erhitzt, ergaben, neben den das Licht stark doppelt brechenden hexagonalen Säulchen, gut ausgebildete, 0.0418 mm grofse, hexagonale Tafeln von Kalinephelin, deren Prismenwinkel zu  $120^\circ$  bestimmt werden konnte. Diese Krystalle waren durch den in Spuren beigemischten Natronchromatsodalith hellgelb gefärbt. Die Zusammensetzung des Gemenges ergibt No. 56.

Bei Gegenwart von propionsaurem Kali entsteht ebenfalls nur der Kalinephelin.

Direkt sind somit reine Kalisodalithe nicht darstellbar. Anders auf dem Umwege. So hat, abgesehen von dem von HEUMANN indirekt erhaltenen Kaliumbisulfidsodalith, schon 1876 LEMBERG<sup>1</sup> den Natronsodalith von Vesuv in Kalisodalith, später auch den Kalk-Natronittnerit in den Kalk-Kaliittnerit, den Natronnoseanhydrat in Kalinoseanhydrat übergeführt. Der Ersatz war aber nicht vollständig, indem alle diese Verbindungen noch viel Natron enthielten. — Möglicherweise gehören letztere Verbindungen in die Kategorie der gemischten, gleichzeitig Kali und Natron führenden Sodalithe, welche bei gewissen Salzen auch direkt darstellbar sind.

Werden z. B. je 6 g künstlicher Kalinephelin<sup>2</sup>, Natriumsulfat und Natriumhydroxyd mit 50 ccm Wasser, oder 6 g Kaolin, 6 g Kalium-

<sup>1</sup> Z. d. d. G. G., (1876) 550; (1877) 502; (1883) 589; (1885) 968.

<sup>2</sup> Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG.



sulfat und 10 g Natriumhydroxyd mit derselben Menge Wasser 53 Stunden bei 220° erhitzt, so entsteht im ersten Falle ein aus Kugeln und unregelmäßigen Körnern, neben spärlichen hexagonalen Täfelchen, bestehendes Produkt No. 57, im zweiten das aus lauter kleinen Kugeln bestehende Produkt No. 58. Beide sind, trotz verschiedener Menge und Konzentration der einwirkenden Kalisalzlösungen, beinahe gleich zusammengesetzt.

Das Verhältnis vom Silikat zu hinzuaddiertem Salze ist = 3 : 1, ist also das größte, welches überhaupt bei hydrochemisch dargestellten Natronsulfatsodalithen beobachtet wird. Das Verhältnis von Thonerde zum Alkali ist etwas größer als 1 : 1, eine schon mehrmals von LEMBERG<sup>1</sup> festgestellte Erscheinung, besonders bei Kalisilikaten, die durch sekundäre Wirkung des heißen Wassers immer etwas Kali abspalten.

	No. 57	No. 58	No. 59	No. 60
H <sub>2</sub> O	4.50	4.45	8.78	3.81
SiO <sub>2</sub>	34.30	34.00	32.25	36.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.40	29.51	27.42	30.97
K <sub>2</sub> O	6.35	7.23	14.61	19.03
Na <sub>2</sub> O	17.24	17.43	7.03	7.24
SO <sub>3</sub>	7.42	7.31		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				2.50
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>			9.91	
	99.21	99.93	100	100.25

Es lassen sich auch dem Sulfat- entsprechende, Molybdat und Phosphat führende Kalinatronsodalithe darstellen. So entsteht beim 55stündigem Erhitzen von 7 g Kaolin, 7 g Kaliumhydroxyd, 14.4 g molybdänsaurem Natron mit 40 ccm Wasser bei 209—210°, neben 33.49 pCt. unzersetzt bleibendem Kaolin, ein aus Sphaerolithkugeln bestehender Sodalith No. 59. Zwischen gekreuzten Nicols weisen diese Sphaerolithe ein schwarzes Kreuz auf.

Werden 8g Kaolin, 9.3 Kaliumhydroxyd, 20.1 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 12 aq. mit 25 ccm Wasser 56 Stunden bei 190—193° erhitzt, so bilden sich meistens hexagonale Täfelchen, deren Prismenwinkel zu 120° bestimmt werden konnte, daneben feine Nadeln, Kugeln, Globulite, Margarite und Longulite. No. 60 giebt die Zusammensetzung des Gemenges an. Ein Teil des Kalis ist entschieden als Kalinephelin vorhanden, worauf schon die hexagonalen Blättchen hinweisen; der

<sup>1</sup> Z. d. d. G. G., (1887), 565, 571, u. a. a. O.

andere Teil muß an der Phosphatsodalithbildung teilgenommen haben, indem die Natronmenge allein dazu nicht ausreichend ist.

29. Lithionnephelin. Die Annahme, daß das Lithium und das Natrium gleichwertig sind und einander ohne weiteres vertreten können, ist ebenso unstatthaft wie die Annahme der Gleichwertigkeit von Kalium und von Natrium. Wird der Kalinephelin mit Natriumchlorid resp. Natriumkarbonatlösung behandelt, so geht derselbe in Chlorid- resp. Carbonatsodalith über. Anders bei der Einwirkung der entsprechenden Lithionsalze. Es wird zwar das Kalium durch Lithium ersetzt, eine Lithionsodalithbildung findet aber nicht statt.

6 g hydrochemisch dargestellten Kalinephelin, 5 g Lithiumchlorid, 4 g Lithiumcarbonat mit 50 ccm Wasser 102 Stunden bei 195 bis 200° erhitzt, ergaben das amorphe Produkt No. 61, welches, durch heißes Wasser von beigemengtem Lithiumcarbonat getrennt, sich ganz chlor- und kohlenstofffrei erwies.

No. 61a entspricht der Formel:  $\text{Li}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , also einem Lithionnephelinhydrat. Zur Analyse wurde derselbe mit Salzsäure zersetzt, indem die Trennung von der Thonerde in schwefelsaurer Lösung nur sehr unvollständig erfolgt. Das Lithion wurde nachher als Sulfat gewogen.

In der Natur kommt der Lithionnephelin wasserfrei, und zwar als hexagonaler s. g. Eukryptit vor.

	No. 61	No. 61a
$\text{H}_2\text{O}$	12.84	12.50
$\text{SiO}_2$	41.12	41.67
$\text{Al}_2\text{O}_3$	35.70	35.42
$\text{Li}_2\text{O}$	10.79	10.41
	<hr/> 100.45	<hr/> 100

Analog den Kaliumverbindungen lassen sich wohl auf dem Umwege Lithionsodalithe erzielen. So hat HEUMANN<sup>1</sup> den blauen Lithionbisulfidsodalith durch Schmelzen von Silberultramarin mit Lithiumjodid erhalten.

Aus der Thatsache, daß das Silikat  $\text{BaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$  geringe Neigung hat, sich mit Baryumchlorid zu verbinden, ebenso, wie Kalinephelin mit Chlorkalium, also daß das Baryum eine größere Ähnlichkeit mit Kalium, als mit Natrium zeigt, vermutete LEMBERG<sup>2</sup>, daß Kalium und Baryum häufiger in natürlichen Silikaten vorkommen

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 201, 262. <sup>2</sup> Z. d. d. G. G., (1888) 628.



werden, als Natrium und Baryum, und fand seine Vermutung an mehreren, Kalium und Baryum gleichzeitig führenden Mineralen bestätigt. Aus einem ähnlichen Grunde wäre vielleicht ein häufigeres Zusammenvorkommen von Lithium und Kalium im Gegensatze zu Lithium und Natrium in Silikaten zu erwarten. In der That kommt das Lithium neben Kalium im Lepidolith, Zinnwaldit, Kryophyllit, Polylithionit, Rabenglimmer<sup>1</sup> und Spodumen vor, wobei das Natrium entweder gar nicht oder nur in geringen Mengen daneben auftritt. BUNSEN und KIRCHHOFF<sup>2</sup> wiesen in Orthoklasen von Baveno und vom Odenwald, in Glimmern von Altenberg und Penig Lithion spektroskopisch nach. Die natronfreien Biotite von Schüttenhofen, Geyer, Eibenstock (s. g. Protolithionite) führen bis über 3 pCt. Lithion.<sup>3</sup> Dieselben sind zugleich sehr kalireich (8.5—10 pCt.  $K_2O$ ). Auch die natronfreien Muscovite von Schüttenhofen, von Branchville, von Bengalen und von Goshen (die beiden letzten mit Spuren von Natron)<sup>4</sup> sind lithionhaltig, während die natronreichen frei davon sind. Lithionhaltig ist ferner der kalireiche Killinit von Killiney Hill, von Chesterfield und von Branchville, dann der Roscoelith von El Dorado County in Kalifornien.<sup>5</sup> Wie zu erwarten, weist der natronreiche Paragonit keinen Lithiongehalt auf. Eine Ausnahme bildet allerdings der gleichzeitig Natrium und Lithium führende Petalit, dann der Turmalin.<sup>6</sup> Die Zusammensetzung des letzteren ist jedoch sehr kompliziert, so daß die paragenetischen Verhältnisse der einzelnen Elemente nicht mehr deutlich hervortreten können.

Die 8 bis 9 pCt.  $Li_2O$  führenden und meist kalifreien Triphylite und Lithiophylite enthalten nach neueren Analysen<sup>7</sup> nur Spuren Natron, eben so Amblygonite<sup>8</sup> von Hebron, Paris, Maine, Branchville, Montebras, während drei Analysen der Amblygonite von Penig, Montebras und Auburn einen Natrongehalt von 0.99—3.48 pCt. aufweisen.

30. Mangan- und andere Metallsodalithe. Mangansodalithe scheinen wohl in der Natur vorzukommen. BETTENDORFF und VON LASAULX (*Pogg. Ann.* [1873], **149**, 250) faßten den Ardennit

<sup>1</sup> HINTZE. *Handbuch der Mineralogie* (1891), 597, 591.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* (1860), **110**, 161. <sup>3</sup> HINTZE, 581.

<sup>4</sup> HINTZE, 634 ff. <sup>5</sup> HINTZE, 641, 645.

<sup>6</sup> HINTZE, 364 ff.; RAMMELSBERG. *Berl. Akad.* (1891), 49 ff.

<sup>7</sup> RAMMELSBERG. *Mineralchem.* (1886), 236.

<sup>8</sup> RAMMELSBERG. *Mineralchem.* (1886), 4.

als Verbindung von  $5(R_2O_3, SiO_2, RO, SiO_2) + 3 RO, V_2O_5 + 5 H_2O$ , wo  $RO = MnO$ , neben wenig  $CuO, MgO, CaO$ , und  $R_2O_3 = Al_2O_3$  neben etwas  $Fe_2O_3$ .

Versuche, ein Manganchlorid — resp. Sulfatsodalith auf nassem Wege aus Natronnephelinhydrat (No. 2) zu erhalten, führten nicht zum Ziele.

4 g Natronnephelinhydrat mit 15 g Manganchlorid und 45 ccm Wasser 53 Stunden bei  $190-210^\circ$ , oder 6 g desselben Nephelins mit 24 g Mangansulfat und 35 ccm Wasser 56 Stunden bei  $190$  bis  $193^\circ$  erhitzt, ergaben in beiden Fällen das amorphe, hellfleischrot gefärbte, in Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure lösliche, Mangannephelinhydrat No. 62 und No. 63. Die Thonerde wurde wiederholt mit essigsäurem Ammon gefällt, das Mangan mit kohlensaurem Natron abgeschieden und als  $Mn_3O_4$  gewogen.

	No. 62	No. 63	No. 63a
$H_2O$	16.95	16.10	15.56
$SiO_2$	34.20	34.50	34.59
$Al_2O_3$	28.90	29.55	29.39
$MnO$	20.42	19.85	20.46
	100.47	100	100

No. 63a entspricht der Formel:  $MnO, Al_2O_3, 2 SiO_2 + 3 H_2O$ .

Eine Vereinigung von Mangansalzen mit No. 63 findet nicht statt.

Vielleicht gelingt es, den Ardennit synthetisch, durch Behandlung des Natriumvanadinat- oder Natriumarseniatsodaliths mit Mangansalzlösungen, also auf dem Umwege zu erhalten.

Silber-, Blei-, Zinnbisulfidsodalithe wurden von HEUMANN<sup>1</sup> und von SZILASI<sup>2</sup> aus dem entsprechenden Natronsodalith durch Einwirkung von Metallsalzen erhalten. Bei SZILASI findet man auch Litteraturangaben über ältere diesbezügliche Versuche.

31. Strontiannephelin. Werden 5.5 g hydrochemisch dargestellten Sodaliths<sup>3</sup> mit 15 g Strontiumchlorid und 43 ccm Wasser 102 Stunden bei  $195-200^\circ$  erhitzt, so bildet sich ein Produkt, das nur Spuren Chlor, aber merkliche Mengen Natron enthielt. Die Strontianlösung wurde deshalb erneuert und die Digestion 97 Stunden bei  $190-210^\circ$  fortgesetzt. Es war nun alles Natron (und Chlor)

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 199, 253. <sup>2</sup> Lieb. Ann. (1889), 251, 97.

<sup>3</sup> Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG. Vergl. die Analyse desselben Z. d. d. G. G. (1887), No. 36.



ausgetreten. Das Produkt No. 64 bestand aus 0.0228 mm großen hexagonalen Tafeln, daneben winzigen, das Licht doppelt brechenden Nadeln und unregelmäßigen Körnern. Dasselbe wurde mit Flusssäure zersetzt, mit Schwefelsäure abgeraucht, das Strontiumsulfat mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und im Filtrat die Thonerde gefällt.

	No. 64	No. 64a
H <sub>2</sub> O	1.72	1.36
SiO <sub>2</sub>	36.31	36.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.15	30.93
SrO	31.82	31.32
	<hr/> 100	<hr/> 100

No. 64a entspricht der Formel:  $4(\text{SrO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{H}_2\text{O}$ .

Vielleicht ist der ganz reine hexagonale Strontiannephelin wasserfrei. Seine geringe Neigung, sich mit Strontiumsalzen zu sodalithartigen Verbindungen zu vereinigen, tritt deutlich hervor.

Dafs auch das Magnesiumnephelinhydrat geringe Neigung hat, sich mit Magnesiasalzen zu vereinigen, wurde schon von LEMBERG<sup>1</sup> 1888 gezeigt.

Anders verhält sich das Kalksilikat:  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ : Nephelin, mit Chlorcalcium geschmolzen, nimmt etwas von letzterem auf, dasselbe thut der Leucit; der Noseanhydrat, mit Chlorcalciumlösung behandelt, tauscht das Natrium gegen Calcium aus, die Schwefelsäure wird dabei nicht abgespalten (der betreffende Versuch wurde jedoch nicht zu Ende geführt); Kalinephelin und natürlicher Hauyn, einer gleichen Behandlung unterworfen, gehen in einen Calciumchloridsodalith über. Auch die Existenz der kalkführenden Hauyne und Cancrinite, besonders des von LEMBERG<sup>3</sup> analysierten reinen Kalkcarbonatsodaliths vom Vesuv, spricht deutlich für die Verwandtschaft des Kalknephelins zu den Kalksalzen.

32. Metamerien innerhalb der Sodalithreihe. Da die künstlich erhaltenen Sodalithe sich mit den natürlichen, sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung, als auch in ihrer äußeren Ausbildung, vollkommen übereinstimmend erwiesen — ich erinnere hier an die von LEMBERG<sup>4</sup> erhaltenen Rhombendodekaeder und Würfel von Chloridsodalith — war die Annahme berechtigt, dafs beide Stoffe

<sup>1</sup> Z. d. d. G. G. (1888), 625.

<sup>2</sup> LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1876), 604, 612; (1883) 581; (1885) 964 (1888) 626.

<sup>3</sup> (1876) 582. <sup>4</sup> Z. d. d. G. G. (1883), 582, 591.

identisch sind. Diese Annahme konnte beinahe zur Gewissheit werden, als es sich zeigte, daß verschiedene natürliche, sowie künstliche Sodalithe, mit 30prozentiger kohlensaurer Kalilösung behandelt, dasselbe Umbildungsprodukt, den Kalinephelin, ergaben.<sup>1</sup> Und doch sind diese Sodalithe bloß metamer, weil sie, mit Chlorcalciumlösung behandelt, verschiedene Produkte geben.

No. 65. Der aus basischem Natronnephelinhydrat und Chlor-natrium hydrochemisch erhaltene Sodalith No. 36c (*Z. d. d. G. G.* [1887], 599)<sup>2</sup> mit 15prozentiger Chlorcalciumlösung 367 Stunden bei 180—210° behandelt.<sup>3</sup> Nach 199-stündigem Erhitzen wurde die einwirkende Lösung erneuert. Das Produkt<sup>4</sup> war amorph.

No. 65a entspricht der Formel:  $9(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{CaCl}_2 + 20\text{H}_2\text{O}$ .

	No. 65	No. 65a
H <sub>2</sub> O	11.50	11.67
SiO <sub>2</sub>	34.92	35.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.80	29.77
CaO	18.84	19.97
Na <sub>2</sub> O	1.51	
Cl	4.64	4.61
	102.21	101.04
O = Cl <sub>2</sub>	1.05	1.04
	101.16	100

Nach völligem Natriumersatze ist ein Drittel des Chlorgehalts vom Sodalith abgespalten. Darf man vielleicht die Vermutung aussprechen, daß ein Drittel Chlornatrium in diesem Sodalithe eine besondere Rolle spielt, daß es lockerer mit dem Natronnephelin, als die übrigen zwei Drittel, verbunden ist? Die landläufige Sodalithformel:  $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaCl}$  müßte dann mindestens verdreifacht werden. Übrigens bleibt auch der Übergang zum Calciumchloridsodalith:  $9(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 2\text{CaCl}_2 + 20\text{H}_2\text{O}$  anders nicht verständlich.

Der Sodalith von DITRÓ einer ähnlichen Behandlung unterworfen, ergab ein chlorfreies Produkt, dessen Wassergehalt jedoch unsicher

<sup>1</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 986—968.

<sup>2</sup> Ich verdanke denselben der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG.

<sup>3</sup> In allen hier mitgeteilten Versuchen wurde auf circa 4 g Sodalith 15 g CaCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O und 43 ccm Wasser genommen.

<sup>4</sup> Alle hier erhaltenen Kalksilikate lösen sich in Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure auf.



blieb, da der Bleiverschluss des Digestors versagte und das Silikat zum Teil eintrocknete. Erneuerte Versuche sind im Gange und werden in nächster Zeit mitgeteilt.

No. 66. Der pyrochemisch erhaltene Sodalith No. 4 mit 15prozentiger Chlorcalciumlösung 182 Stunden bei 192—220° behandelt. Nach 104stündigem Erhitzen wurde die einwirkende Lösung erneuert. Das Produkt bestand meist aus feinen, 0.001 mm langen und 0.0004 mm breiten Nadeln.

No. 66a entspricht der Formel:  $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$ .

	No. 66	No. 66a
H <sub>2</sub> O	3.93	4.13
SiO <sub>2</sub>	40.85	41.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.14	35.19
CaO	18.29	19.31
Na <sub>2</sub> O	0.91	
NaCl	0.87	
	<hr/> 99.99	<hr/> 100

Durch Rotglühhitze wird an der Konstitution der künstlichen Sodalithe wenig geändert.

No. 67. Der hydrochemisch erhaltene Sodalith No. 3 mit 15prozentiger Chlorcalciumlösung 101 Stunden bei 204—214° behandelt.

No. 68. Derselbe Sodalith zuerst eine Stunde und zwanzig Minuten rotgeglüht, wobei nur das Wasser entwich, und dann einer gleichen Behandlung unterworfen.

In beiden Fällen bestand das Produkt aus Globuliten, denen spärliche winzige Nadeln beigemischt waren.

	No. 67	No. 68
H <sub>2</sub> O	9.50	10.00
SiO <sub>2</sub>	35.90	35.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.22	30.40
CaO	14.20	14.65
Na <sub>2</sub> O	3.41	2.62
NaCl	7.14	6.95
	<hr/> 100.37	<hr/> 100.07

Da der Sodalit von Ditró sich bei der Behandlung mit Chlorcalciumlösung dem künstlichen pyrogenen Chloridsodalith analog verhält, so ist vielleicht, falls ersterer wirklich pyrogenen Ursprungs ist, in der Behandlung mit Chlorcalcium ein Mittel gegeben, pyrogene von hydrogenen natürlichen Chloridsodalithen zu unterscheiden. Einen, wahrscheinlich auf nassem Wege sekundär entstandenen

Chloridsodalith hat BRÖGGER<sup>1</sup> in den in der Nähe von Brevik vorkommenden Syenitpegmatitgängen beobachtet. Derselbe bildet nierenförmige, konzentrisch schalige, dichte Massen, während der primäre krystallinisch ist. Geht ersterer, mit Chlorcalciumlösung behandelt, in Calciumchloridsodalith über, so hätte man chemische Kennzeichen einer neptunischen Entstehung gewonnen.

Nicht weniger interessant ist das Verhalten der Sulfatsodalithe zu derselben Chlorcalciumlösung. 6 g Sulfatsodalith von der Zusammensetzung:  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  mit 15 g  $\text{CaCl}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  und 43 ccm Wasser 199 Stunden bei  $190\text{--}210^\circ$  erhitzt, wobei nach Verlauf von 102 Stunden die 15prozentige Chlorcalciumlösung erneuert wurde, ergaben das amorphe, chlorfreie Produkt No. 69.

	No. 69	No. 69a	No. 70	No. 70a
$\text{H}_2\text{O}$	10.50	10.30	6.30	6.37
$\text{SiO}_2$	34.02	34.33	38.20	38.24
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28.60	29.18	32.90	32.51
$\text{CaO}$	15.51	16.03	16.50	17.85
$\text{Na}_2\text{O}$			1.06	
$\text{CaSO}_4$	0.70			
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	10.56	10.16	5.33	5.03
	99.89	100	100.29	100

No. 69a entspricht der Formel:  $4(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

4 g des Sulfatsodaliths No. 17, von der Zusammensetzung  $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , mit ebensoviel Chlorcalciumlösung 104 Stunden bei  $192\text{--}210^\circ$  erhitzt, ergaben ein aus feinen, doppelt brechenden, 0.001 mm langen und 0.0002 mm breiten Nadeln bestehendes Produkt No. 70. Der daneben ausgeschiedene Anhydrit wurde durch wiederholte Behandlung mit Chlornatriumlösung auf dem Dampfbade entfernt.

No. 70a entspricht der Formel:  $9(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Die beiden anscheinend so nahe stehenden Sulfatsodalithe ergeben somit total verschiedene Substitutionsprodukte. Der Hauyn von Niedermendig, mit 25prozentiger Chlorcalciumlösung behandelt, geht nach LEMBERG<sup>2</sup> in Calciumchloridsodalith über.

<sup>1</sup> Zeitschr. Kryst. (1890), 16, 187.

<sup>2</sup> Z. d. d. G. G. (1888), 626.



33. Schlufsbetrachtungen. Die Ansichten über die Konstitution der Sodalithe<sup>1</sup> gehen sehr auseinander, und es ist das Chloratom, dem so verschiedene Stellung in der Sodalithmolekel angewiesen wird. Die einen Forscher, und das ist namentlich die ältere Anschauung, binden dasselbe an das Natrium und deuten den Sodalith als eine Doppelverbindung von Chlornatrium mit dem basischen Silikate  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$ , die anderen wollen wiederum das Chlor mit Aluminium vereinigt sehen. Ersteres wurde schon von BERZELIUS angenommen, dann von GMELIN, KOBELL, BERGMANN<sup>3</sup> und RAMMELSBERG<sup>4</sup>, experimentelle Stützen dieser Ansicht wurden erst von LEMBERG<sup>5</sup> geliefert. CLARKE<sup>6</sup> dagegen versucht, die Formel  $\text{Na}_5\text{Al}_4\text{Cl}(\text{SiO}_4)_4$  wahrscheinlich zu machen, die Formel  $\text{Na}_4(\text{Al}, \text{Cl})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  verteidigen BÄCKSTRÖM und BRÖGGER.<sup>7</sup> CLARKE betont die nahen genetischen Beziehungen zwischen Cancrinit, Sodalith und Hydronephelin und leitet dieselben, auf LEMBERGS Versuche sich berufend, vom Nephelin oder Elaeolith ab; den ca. 5 pCt. betragenden Kaligehalt des letzteren hält CLARKE für unwesentlich und deutet hiernach den Nephelin als  $\text{Na}_8\text{Al}_8(\text{SiO}_4)_7(\text{SiO}_3)_2$ . Von der Überlegung ausgehend, daß es Cancrinite giebt, in welchen die Kohlensäuremenge weit die zur Sättigung nötige Kalkmenge übertrifft, wie z. B. in Litchfield (in den Cancriniten von Miask stehen beide Stoffe in nahezu äquivalentem Verhältnisse), andererseits, daß das Verhältnis von Kalk zu Natron sehr wechselnd ist, und zwar im reziproken Sinne sich ändert, dann aber, daß Natrium allein enthaltende Cancrinite synthetisch darstellbar sind, schloß CLARKE, die Kohlensäure der Cancrinite könne nur an Aluminium gebunden sein, was, nachdem ein basisches Natriumaluminiumcarbonat, der Dawsonit, entdeckt worden ist, nicht mehr auffällig erscheinen dürfte. Soll der Wassergehalt der Cancrinite auch als wesentlich angesehen werden, so muß die Kohlensäure als Orthocarbonsäure in der Formel

<sup>1</sup> Die Sodalithreihe umfaßt den Sodalith, Mikrosommit, Nosean, Hauyn, Ittnerit, Skolopsit, Cancrinit, Davyn und den Lasurstein.

<sup>2</sup> *Zeitschr. f. Min.* (1825), **2**, 50.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.* (1851) **84**, 492.

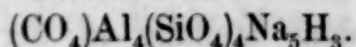
<sup>4</sup> *Handbuch der Mineralchemie.* 2. Aufl. (1875), 453.

<sup>5</sup> *Z. d. d. G. G.* (1876), 601—604, 615—616; (1883), 582, 586; (1885), 969; (1887), 596—600; (1888), 626—628.

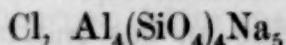
<sup>6</sup> *Amer. Journ. Sc.* (1886), **31** [3], 271.

<sup>7</sup> *Zeitschr. Kryst.* (1890), **16**, 181 ff. und (1891), **18**, 219 ff.

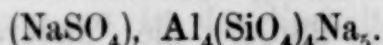
ihren Ausdruck finden. So kommt schliesslich CLARKE auf die allgemeinste Cancrinitformel:



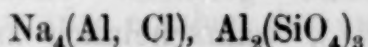
Dem entsprechend wird die Sodalithformel:



lauten und ähnlich die des Noseans:



Unter der Annahme, dass das Chlor an Aluminium, als eine zweiwertige Gruppe (Al-Cl), gebunden ist, und dass Al : Na : Cl : Si sich wie 3 : 4 : 1 : 3 verhalten, deuten BÄCKSTRÖM und BRÖGGER die Sodalithkonstitution als



entsprechend einem Orthosilikate. Die Formel gilt für chlorreichere Sodalithe, während CLARKES Formel den chlorärmeren entspricht. Als Stütze für diese Auffassung führt BRÖGGER jene Analogie an, welche der Sodalith mit dem ähnlich zusammengesetzten, in gleicher Form krystallisierenden und gleichfalls nach einer Rhombendodekaederfläche spaltbaren Granate zeigt, in welchem nur ein zweiwertiges R durch die zweiwertige Gruppe (Cl-Al) zu ersetzen wäre, um den Calciumsodalith zu bekommen.

Mit den Versuchen von LEMBERG und von HEUMANN ist letztere Theorie nicht vereinbar. Soll wirklich das Chloratom oder ein demselben gleichwertiges Radikal an Aluminium gebunden gedacht werden, so entsteht die Frage, wie man dann die Thatsache deutet, dass der Sodalith, der Weissglühhitze ausgesetzt, Chlornatrium abgibt, und nicht Aluminiumchlorid,<sup>1</sup> was eher zu erwarten wäre? Es bleibt hier freilich ein Einwand zu beachten, nämlich, dass bei der Anwendung einer so hohen Temperatur eine Atomumlagerung eingetreten sei. Dieser Einwand fällt aber fort bei allen denjenigen Versuchen von ROSE<sup>2</sup>, KENNGOTT<sup>3</sup>, LEMBERG<sup>4</sup>, GUCKELBERGER<sup>5</sup> und GORGEU<sup>6</sup>, wo zur Abspaltung des Natriumcarbonats, Na-Sulfats, Na-Chlorids, Na-Sulphydrats und Na-Jodids aus den entsprechenden Verbindungen schon reines Wasser genügend war. — Ferner ist

<sup>1</sup> LEMBERG *Z. d. d. G. G.* (1887), 596.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 82, 599.

<sup>3</sup> *Leonh. Jahrb.* (1869), 329.

<sup>4</sup> *Z. d. d. G. G.* (1876), 602; (1883), 584, 589, 590.

<sup>5</sup> *Lieb. Ann.* (1882), 213, 186.

<sup>6</sup> *Ann. Chim. Phys.* (1887), [6], 10, 145.



bekannt, daß die natürlichen, sowie die künstlichen Cancrinite, Hauyne, Sodalithe, auf dem Dampfbade mit zweifach-kieselsaurer Natronlösung behandelt, unter gleichzeitiger Kieselsäureaufnahme ihr kohlen-saures Natron, schwefelsaures Natron, resp. Chlornatrium abgeben<sup>1</sup>; ähnlich bei der Behandlung mit dreifach kieselsaurem Natron, wobei als Endprodukt der Analcim<sup>2</sup> zurückbleibt. Ganz dieselbe Spaltung tritt ein, wenn die genannten Minerale einer wässerigen Lösung von kohlen-saurem Kali<sup>3</sup> oder von schwefelsaurer Magnesia oder Bariumchlorid ausgesetzt werden.<sup>4</sup> Bei der Einwirkung von Chlorcalcium tritt diese Spaltung beim Sodalith von DITRÓ und bei dem pyrogenen Chloridsodalith ein.<sup>5</sup> Das Natrium der Silikatmolekel  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$  wird bei obigen Reaktionen durch Kalium, Magnesium, Barium, resp. Calcium ersetzt, und das Produkt ist bei allen Vertretern der Sodalithgruppe immer dasselbe. Daß hierbei keine Atomumlagerungen eingetreten sind, beweist uns am besten die Möglichkeit, aus den erhaltenen Umsetzungsprodukten die ursprünglichen Stoffe durch Behandlung mit entsprechenden Salzlösungen wiederherzustellen.<sup>6</sup>

Wird Elaeolith mit 20prozentiger, mit Natriumchlorid gesättigter Natronlauge behandelt, oder mit Chlornatrium bei Hellrotglut geschmolzen, so nimmt derselbe, unter gleichzeitigem Austausch von Kalium gegen Natrium, Chlornatrium auf und geht in den Sodalith über.<sup>7</sup> Ein ganz analoges Produkt wird erhalten durch Behandlung der künstlich dargestellten Natronnephelinhydrate mit einer konzentrierten Chlornatriumlösung bei 200°.<sup>8</sup> Nach HEUMANN geht der Nosean, eine Zeit lang im Wasserstoffe geglüht, in Ultramarin über. Wird nun Natriumultramarin mit Silbernitrat behandelt, so geht es unter Natrium-, nicht aber Aluminiumaustritt in Silberultramarin über. Letzteres mit Chlornatrium, resp. Natronlauge behandelt, tauscht nur zwei Drittel Silber gegen Natrium aus, während ein Drittel Silber an Schwefel gebunden bleibt. Natriumultramarin mit einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung behandelt, geht in

<sup>1</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 608, 610—612.

<sup>2</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1887), 599—600.

<sup>3</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 967, 970.

<sup>4</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1888), 626—629.

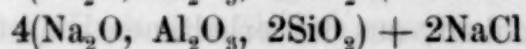
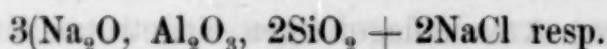
<sup>5</sup> Vergl. diese Arbeit Versuch No. 66.

<sup>6</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 588—589; (1887), 598.

<sup>7</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 582 ff.; (1876), 601 ff.; (1883), 590 ff.

<sup>8</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1887), 599.

Silberultramarin über, das noch ein Drittel Natrium unzersetzt beibehält.<sup>1</sup> Jeder der Vertreter der Sodalithreihe enthält somit einen auf eine ganz besondere Art gebundenen Teil Natrium, der sich gerade genügend erweist, um die addierte Säure, Haloid oder den Schwefel zu sättigen. — Auch der Umstand, daß der Natronnephelin eine grofse Neigung besitzt, sich mit verschiedenen, selbst organischen Natronsalzen,<sup>2</sup> sowie mit Natriumhydroxyd und Natriumsulphydrat zu vereinigen,<sup>3</sup> ferner die Thatsache, daß man es in der Gewalt hat, gleichzeitig verschiedene Natronsalze mit demselben zu verbinden,<sup>4</sup> mit einem Worte, die Möglichkeit, den Sodalith und dessen Analoga in ein lösliches Natronsalz und das Silikat  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$  zu zersetzen und aus den erhaltenen Spaltungsprodukten die ursprüngliche Verbindung wieder aufzubauen, macht uns die alte Sodalithformel:



bedeutend mehr wahrscheinlich.

Für diese Auffassung spricht auch die wiederholt hervorgehobene Reziprozität zwischen dem Wassergehalte und der Menge des hinzuaddierten Salzes.<sup>5</sup>

Die strukturtheoretischen Betrachtungen von CLARKE und von BRÖGGER sind schon aus dem Grunde hinfällig, weil der Wert der Elemente für starre Verbindungen meist höher, als für gasförmige und zur Zeit unbekannt ist.<sup>6</sup>

Daß sämtliche Glieder der Sodalithgruppe im Wesen gleich konstituiert sind, kann aus folgendem geschlossen werden: durch Behandlung mit einer konzentrierten<sup>7</sup> wässerigen Lösung von Kaliumcarbonat gehen dieselben immer in Kalinephelin über;<sup>8</sup> die einzelnen Glieder lassen sich meist, einerlei, ob man auf nassem Wege, oder pyrochemisch verfährt, ineinander überführen;<sup>9</sup> endlich bleibt das

<sup>1</sup> HEUMANN. *Lieb. Ann.* (1879), **199**, 253; (1880), **201**, 262; **203**, 174.

<sup>2</sup> In vorliegender Arbeit wurden 25 verschiedene Salze hinzuaddiert, darunter 3 organische.

<sup>3</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 579—590; (1885), 960—965.

<sup>4</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 586.

<sup>5</sup> Vergl. diese Arbeit: Carbonat-, Sulfat-, Chlorid- und andere Sodalithe.

<sup>6</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 557, 586; (1877), 478.

<sup>7</sup> Es wird weiter unten gezeigt, daß eine verdünnte  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung ganz andere Umsetzungsprodukte ergibt.

<sup>8</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 967, 970.

<sup>9</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 590, 606; (1887), 598.



molekulare Verhältnis vom Silikat zu den verschiedenen hinzuaddierten Salzen meistens unverändert.<sup>1</sup>

Dafs dennoch zwischen den einzelnen Gliedern scharf ausgeprägte Unterschiede bestehen, konnten wir uns aus dem Verhalten des Chlorid- und Sulfatsodaliths gegen Chlorcalciumlösung überzeugen.<sup>2</sup> Auch ist die Existenz zweier metamerer Chloridsodalithe erwiesen.<sup>3</sup>

Die mit dem Natronnephelin zu Sodalithen verbundenen Salze werden von LEMBERG<sup>4</sup> als Krystallwasser ersetzend aufgefaßt. Allerdings geht das künstliche, für die Sodalithreihe charakteristische, von LEMBERG<sup>5</sup> aus Kaolin und Natronlauge erhaltene Silikat:  $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$  bei der Behandlung mit mit schwefelsaurem Natron gesättigter Natronlauge auf dem Dampfbade in das Noseanhydrat über.<sup>6</sup>

Bei erhöhter Temperatur kommt der Ersatz von Halhydratwasser durch Salze schon in neutraler Lösung zu stande.<sup>7</sup> Ähnlich wie das Krystallwasser vereinigen sich auch die dasselbe vertretenden Salze häufiger mit Natron- als mit Kalisilikaten und werden, sowie das Natrium durch Kalium in ersteren ersetzt wird, alsbald ausgeschieden.<sup>8</sup>

Die Analogie geht noch weiter. Bekanntlich bilden sich bei niedriger Temperatur krystallwasserreichere Verbindungen, als bei einer höheren, ähnlich konnte LEMBERG Chlorkalium führende Kalinepheline nur bei einer niedrigen Temperatur erhalten. Dieselben Faktoren, die der Hydratation der Silikate günstig sind, befördern auch die Addition der Salze zu denselben. Der zu Glas geschmolzene Elaeolith unterliegt leichter der Hydratation, als der ungeschmolzene, und gewinnt gleichzeitig die Fähigkeit, sich mit Natronsalzen zu vereinigen.<sup>9</sup>

Dafs die hinzuaddierten Natronsalze das Krystallwasser vertreten, kann auch aus der wiederholt festgestellten Reziprozität derselben geschlossen werden.<sup>10</sup>

<sup>1</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 969; siehe auch weiter unten diese Arbeit.

<sup>2</sup> Vergl. diese Arbeit. Versuche Nos. 65—70.

<sup>3</sup> Vergl. diese Arbeit. Versuch No. 65.

<sup>4</sup> *Z. d. d. G. G.* (1883), 586; (1885), 969.

<sup>5</sup> *Z. d. d. G. G.* (1883), 579.

<sup>6</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 586.

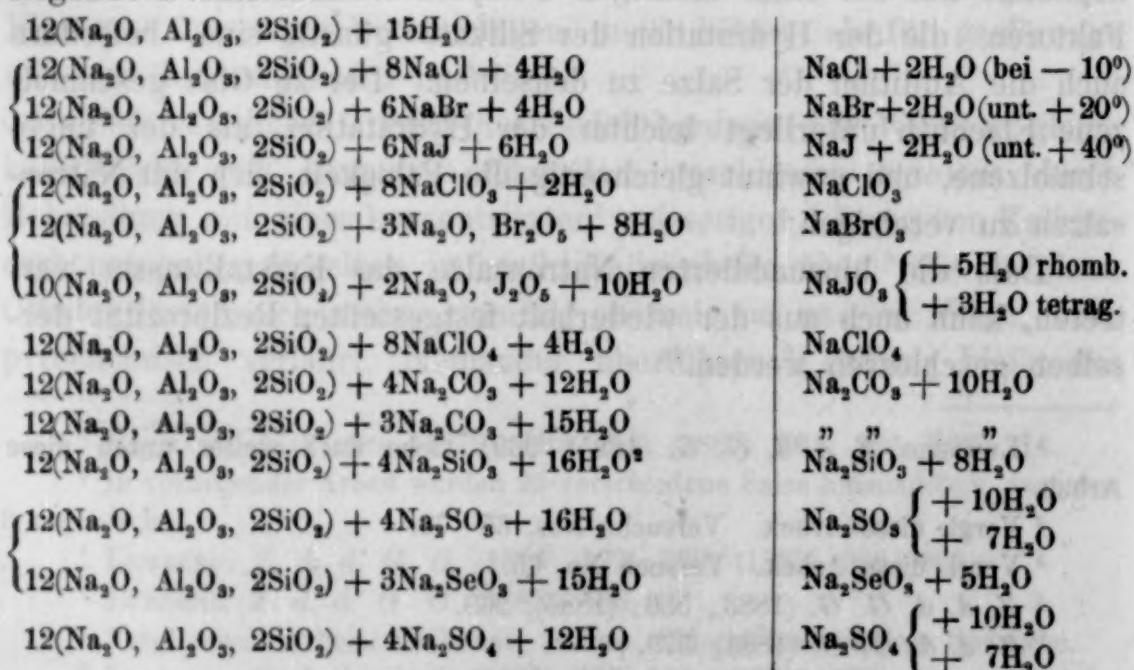
<sup>7</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1887), 599.

<sup>8</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 970.

<sup>9</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 970; (1888), 642.

<sup>10</sup> Vergl. die Carbonat-, Sulfat- und Chloridsodalithe dieser Arbeit.

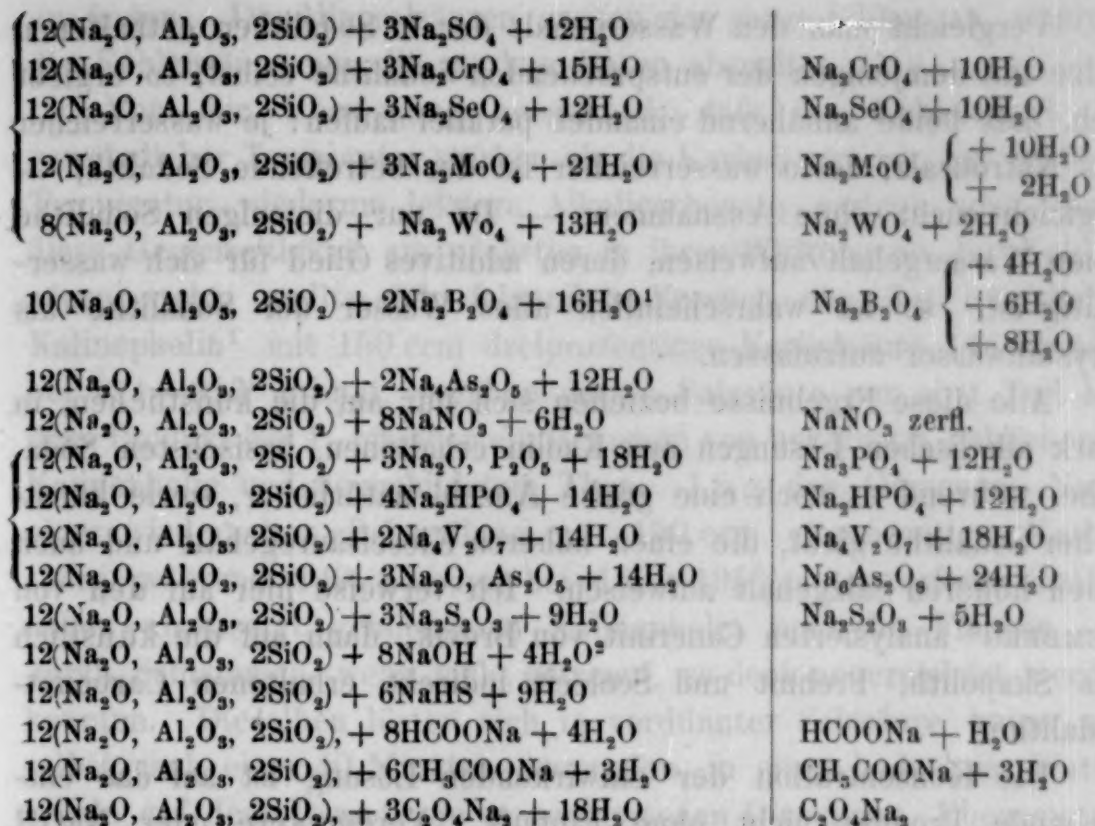
Sieht man das Silikat  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$  als Ausgangspunkt der ganzen Sodalithreihe an und denkt sich z. B. den Chloridsodalith  $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaCl}$  aus demselben durch Ersatz von Krystallwasser durch Chlornatrium entstanden, so ist dieser Vorgang erst dann verständlich, wenn man das Molekulargewicht des Natriumnephelinhydrats verdreifacht<sup>1</sup> und dasjenige des Chloridsodalithes vervierfacht. Ist der hexagonale Natronnephelin ein Anhydrid des eben besprochenen, 5 Mol. Wasser führenden Silikates, und tauscht es ein Drittel Natrium leichter gegen Silber aus, als die übrigen zwei Drittel, so muß sein Molekulargewicht verzwölffacht werden. Die Annahme einer genetischen Beziehung zwischen dem salzreicheren und dem salzärmeren Chlorid- resp. Carbonat- resp. Sulfatsodalith macht ebenfalls ein größeres Molekulargewicht derselben wahrscheinlich und zwar kommen, wie wir sahen, auf je 12 Mol.  $(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2)$  3 bis 4 Mol. des betreffenden Salzes. Beim Mesobromat-, Phosphat- und Arseniatsodalith ist dieses Verhältnis = 12 : 1. Mag dieses Verhältnis sich bei anderen Sodalithen wiederholen oder auch nicht wiederholen und überhaupt nur fiktiv sein, so wollen wir doch, um den Vergleich desselben bei verschiedenen Sodalithen zu erleichtern, die Molekulargewichte der letzteren bis zu dieser Zahl, so weit möglich, vergrößern. Wir erhalten so folgende Formelnreihe:



<sup>1</sup> Vor kurzem ist es mir gelungen, auf experimentellem Wege zu beweisen, daß die Natriumnephelinhydratmolekel verdreifacht werden muß. Die betreffenden Versuche sollen in nächster Zeit mitgeteilt werden.

<sup>2</sup> Erhalten von LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1885), 961 ff.





Das Verhältniß der Zahl der Natriumatome im hinzuaddierten Salze zu der Zahl der Silikatmolekeln ( $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ) ist, zwei Fälle ausgenommen, entweder 12 : 8 oder 12 : 6. Diese Konstanz des stattfindenden Verhältnisses spricht sehr dafür, daß wir es nicht mit Gemengen, sondern mit wirklichen chemischen Individuen zu thun haben. Innerhalb einzelner, durch Klammern gesonderter Gruppen ist eine gewisse Beziehung zwischen der Menge des hinzuaddierten Salzes und dem Atomgewichte des säurebildenden Elementes nicht zu verkennen: je größer das letztere, um so weniger Salz addiert sich im allgemeinen zum Natronnephelin hinzu; so addiert sich weniger wolframsauren, als molybdänsauren, weniger selen- und chromsauren, als schwefelsauren, weniger selenigsauren, als schwefligsauren Natron, weniger Natriumjodith, als -chlorid, während das -bromid in der Mitte zwischen beiden steht (vergl. No. 5). In anderen Fällen bleibt die Menge des hinzuaddierten Salzes dieselbe, auch wenn das Atomgewicht wächst, niemals ist sie jedoch höher, als die Menge eines homologen Salzes mit einem niederen Atomgewichte. Eine Ausnahme bildet das Fluornatrium, das, unter sonst gleichen Bedingungen, mit dem Natronnephelin gar nicht vereinigt werden kann.

<sup>1</sup> Erhalten von LAMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 585.

<sup>2</sup> " " " " (1885), 960.

Vergleicht man den Wassergehalt der in Sodalithen enthaltenen Salze mit demjenigen der entsprechenden Sodalithe selbst, so ergibt sich, daß beide annähernd einander parallel laufen: je wasserreicher das Natronsalz, desto wasserreicher ist der betreffende Sodalith, — obgleich nicht ohne Ausnahmen. — Da nur diejenigen Sodalithe einen Wassergehalt aufweisen, deren additives Glied für sich wasserhaltig ist,<sup>1</sup> so ist wahrscheinlich alles Wasser der Sodalithe als Krystallwasser aufzufassen.

Alle diese Ergebnisse beziehen sich nur auf die künstlichen, in stark alkalischen Lösungen aus Kaolin erhaltenen, basischsten Sodalithe, während es noch eine große Anzahl natürlicher, sowie künstlicher Sodalithe giebt, die einen höheren Kieselsäuregehalt und auch einen höheren Salzgehalt aufweisen. Ich verweise hier auf den von LEMBERG<sup>2</sup> analysierten Cancrinit von Brevik, dann auf die künstlich aus Skapolith, Prehnit und Scolecit indirekt erhaltenen Carbonat-sodalithe.<sup>3</sup>

Die Konzentration der einwirkenden Lösung ist auf das entstehende Produkt nicht ohne Einfluß. Verdünntere oder NaOH ärmere Lösungen begünstigen die Bildung wasserärmerer resp. salzreicherer Sodalithe.

In verdünnten Lösungen erfolgt die Krystallisation der letzteren im allgemeinen leichter, als in konzentrierten.

## II. Experimentelles zur Frage über die Kaolinbildung.

Die Kaolinbildung kommt in der Natur durch Einwirkung kohlensäurehaltiger Gewässer auf die Thonerdesilikate zu stande. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich dieser Prozeß nur sehr langsam. Kohlensäure bei einer höheren Temperatur auf Silikate einwirken zu lassen, ist mit gar nicht geringen Schwierigkeiten verbunden. Rasch wirkende Ersatzmittel für dieselbe sind nicht leicht

<sup>1</sup> Der Wassergehalt der Chloridsodalithe ist wechselnd, sinkt jedoch bis unter 1%, so daß das reine Silicat möglicherweise wasserfrei ist. LEMBERG *Z. d. d. G. G.* (1883), 583. Dasselbe gilt vielleicht vom Bromid-, Jodid-, Chlorat- und Nitratsodalith.

<sup>2</sup> *Z. d. d. G. G.* (1887), 598 No. 35; 572, 580, 581.

<sup>3</sup> Neulichst ist es mir gelungen, die Beziehungen zwischen den basischen und den sauren Carbonatsodalithen aufzudecken, und sollen die diesbezüglichen Versuche in nächster Zeit mitgeteilt werden.



zu finden. Die Mineralsäuren greifen das ganze Silikat an, während die Kohlensäure nur die starken Basen abspaltet.

Von der Überlegung ausgehend, daß die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur stärker als die Karbolsäure ist, bei erhöhter Temperatur wiederum letztere Alkalicarbonate zerlegt, also durch diese Gegenseitigkeit am nächsten in ihrer Wirkung zu der Kohlensäure steht, stellte ich folgenden Versuch an: 5 g künstlichen Kalinephelin<sup>1</sup> mit 150 ccm dreiprozentiger Karbolsäure 148 Stunden bei 211—213° erhitzt, ergaben das in Salzsäure nur zum Teil lösliche Produkt No. 1, offenbar ein Gemenge von unzersetzt gebliebenem Kalinephelin und neugebildetem Thon. 1.5 g des Gemenges No. 1 einer wiederholten Behandlung mit 150 ccm einprozentiger Karbolsäure während 149 Stunden bei 185—195° unterworfen, ergaben neben unzersetzt gebliebenem Kalinephelin amorphe Flocken, die durch Schlämmen, wenn nicht getrennt, so doch angereichert werden konnten. Dieselben lösten sich in verdünnter Salzsäure kaum auf, selbst nach einer 40 Minuten dauernden, in einer bedeckten Platinschale auf dem Dampfbade vorgenommenen Digestion. Ebenso wenig wurden dieselben von verdünnter Natronlauge gelöst; Flufssäure wirkte dagegen fast momentan ein, auch konzentrierte Schwefelsäure löste sie leicht auf — alles für den Kaolin charakteristische Eigenschaften. In der Phenollösung konnte nur Kalium, dagegen kein Aluminium nachgewiesen werden, selbst dann nicht, als die organische Substanz durch Eindampfen der Lösung und nachheriges Glühen zerstört wurde. Analysiert wurde ein aus Kalinephelin und neugebildetem Thon bestehendes Gemenge No. 2 im Gewichte von 0.2605 g. Das Aufschließen geschah mit Flufssäure. Zieht man die dem vorhandenen Kali entsprechende Kalinephelinmenge ab, so bleibt No. 2a zurück.

	No. 1	No. 2	No. 2a	No. 2b	No. 3	No. 3a
H <sub>2</sub> O	3.13	7.52	19.80	19.56	12.80	27.11
SiO <sub>2</sub>	39.75	40.06	43.47	43.48	40.22	39.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.27	33.97	36.73	36.96	34.09	33.86
K <sub>2</sub> O	25.07	18.45			11.00	
	100.22	100	100	100	98.11	100

No. 2b entspricht der Formel: H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 SiO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup> Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG.

Der Versuch wurde noch einmal mit einer konzentrierteren Karbolsäurelösung wiederholt, und zwar wurden 6 g Kalinephelin mit 15 g Karbolsäure und 150 ccm Wasser 149 Stunden bei 185—195° erhitzt, dann von neuem mit 320 ccm 6prozentiger Karbolsäure bei 196—200° 73 Stunden behandelt, dieselbe Lösung noch ein drittes und viertes Mal erneuert und 78 resp. 53 Stunden bei 181 bis 192° erhitzt. Wie die Analyse No. 3 lehrt, ist trotz viermal wiederholter Behandlung erst die Hälfte Kalium in Lösung gegangen. Zieht man die dem zurückgebliebenen Kalium entsprechende Kalinephelinmenge ab, so bleibt der Thon No. 3a zurück. Derselbe ist noch wasserreicher als der Thon No. 2a und steht dem Halloysit nahe. Von verdünnter Salzsäure und von Natronlauge wird No. 3a ebensoschwer angegriffen wie No. 2a. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß ein nicht unbedeutender Teil Wasser in beiden Produkten hygroskopisches Wasser ist, besonders bei der flockiggallertartigen Beschaffenheit derselben.

Jedenfalls ist auf diese Weise die Bildung eines in Salzsäure zum guten Teil unlöslichen, mit dem Kaolin nur im Wassergehalte differierenden Thones dargethan. Die Gruppe  $H_2O, Al_2O_3, 2SiO_2$  ist als letzterer, einem weiteren chemischen Eingriffe sich wideretzender Bestandteil des Kalinephelins, als eine Art Radikal aufzufassen. Die Bildung von Kaolin fände somit nicht allein in der geringen Affinität der Kohlensäure zu der Thonerde ihre Begründung.

Es ist fraglich, ob alle Silikate, deren Typus  $RO, Al_2O_3, 2SiO_2$  ist, bei der Spaltung immer den Kaolin liefern würden. Nach den in der Natur sich abspielenden Prozessen zu urteilen,<sup>1</sup> ist z. B. die Bildung saurer Silikate unter gleichzeitiger Thonerdeabspaltung denkbar.<sup>2</sup>

Für die Erforschung der näheren Konstitution der verschiedenen Nepheline, Sodalithe etc. wäre es sehr erwünscht, wenn sich eine Methode fände, die auf eine schnellere Weise die Basenabspaltung vor sich gehen liefse. Daß im Phenol kein solch' bequemes Mittel gewonnen ist, konnte man sich eben überzeugen, und sollten noch andere, der Kohlensäure in ihrer Wirkung nahestehenden organischen

<sup>1</sup> Bildung von Natrolith neben Diaspor aus Sodalith: BRÖGGER. *Zeitschr. Kryst.*, 16, 52.

<sup>2</sup> Vor kurzem ist es mir gelungen, diese Möglichkeit auf experimentellem Wege zu bestätigen.



Stoffe künftig versucht werden. Vielleicht erweist sich die Glycocholsäure oder die Cholsäure, im entsprechenden Lösungsmittel angewandt, für diesen Zweck als geeignet. Beide Säuren treiben in der Siedhitze die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus, und es wäre eine energischere Wirkung von denselben wohl zu erwarten.

### III. Einfluss der Konzentration der einwirkenden Lösungen auf den chemischen Umsatz bei den Silikaten.

1. Einwirkung verschieden konzentrierter Ätzalkalien auf Kaolin. Kaolin mit 30prozentiger Natronlauge behandelt, geht in das Silikat  $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ , mit 16prozentiger dagegen in den wasserärmeren Natronnephelinhydrat:  $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$  über.<sup>1</sup>

3 g Kaolin mit 330 ccm 0.9prozentiger Natronlauge 78 Stunden bei 200—220° behandelt, ergaben 0.0665 mm große Krystallaggregate (vielleicht Durchwachungswürfel) von basischem, in Salzsäure klar löslichen Analcim<sup>2</sup> No. 1. Daneben bildeten sich wenige, an Natronnephelinhydrat erinnernde Säulchen, schwach doppelt brechende Würfel und kleine Kugeln. Ein Teil Kaolin blieb unzersetzt zurück.

No. 1a entspricht der Formel:  $2\text{Na}_2\text{O}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

	No. 1	No. 1a
H <sub>2</sub> O	8.78	7.98
SiO <sub>2</sub>	44.26	44.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.21	29.84
Na <sub>2</sub> O	17.75	18.18
	100	100

Die Bildung saurer Silikate aus Kaolin ist nach neueren, bald mitzuteilenden Versuchen durch Thonerdeabspaltung zu erklären.

120 g Kaolin mit 380 g 47prozentiger Kalilauge 77 Stunden bei 190—210° behandelt, ergaben den amorphen, in Salzsäure klar löslichen Kalinephelin No. 2. Derselbe bildet sich noch, wenn man 37 oder auch 25prozentige Kalilauge auf Kaolin einwirken lässt.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 579; (1887) 562; vergl. auch diese Arbeit Versuche Nos. 2, 41, 43, 44 und 46.

<sup>2</sup> Vergl. LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1887), 559. Die erhaltene Menge Analcim war zu gering, so dass die Überführung derselben in den entsprechenden Leucit unterbleiben musste.

<sup>3</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 587; (1885), 960.

Werden nun 5 g Kaolin mit 500 ccm einprozentiger Kalilauge behandelt, so entstehen 0.6 g 0.0114 mm langer und 0.0019 mm breiter, in Salzsäure klar löslicher Nadeln No. 3, die als leicht abhebbare Kruste die Hauptmasse des amorphen Produktes No. 4 bedecken; letzterem waren spärliche doppelt brechende Nadeln und 19.38 pCt. Kaolin beigemischt.

No. 3a entspricht der Formel:  $4(K_2O, Al_2O_3, 3SiO_2) + 15H_2O$ .

No. 4a entspricht der Formel:  $K_2O, Al_2O_3, 3SiO_2 + 2H_2O$ .

	No. 2	No. 3	No. 3a	No. 4	No. 4a
H <sub>2</sub> O	0.90	15.60	15.22	8.86	8.73
SiO <sub>2</sub>	37.45	40.94	40.59	43.63	43.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.95	23.15	23.00	24.72	24.75
K <sub>2</sub> O	29.40	21.20	21.19	22.79	22.81
	99.70	100.89	100	100	100

No. 3 gleicht beinahe vollkommen dem von LEMBERG<sup>2</sup> aus geschmolzenem Natrolith, durch Behandlung desselben mit 20prozentiger Kaliumcarbonatlösung bei 100° erhaltenen Silikate No. 25d, und kann vielleicht ebenfalls als basisches Glied der Chabasitreihe angesehen werden.

No. 83 ist offenbar ein Kalinatrolith.

2. Einwirkung verschieden konzentrierter kieselsaurer Alkalien auf Kaolin.<sup>3</sup> Kaolin, mit im Krystallwasser geschmolzenem Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 8 H<sub>2</sub>O behandelt, geht in den Silikatsodalith,  $3(Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2) + Na_2SiO_3 + 3H_2O$ , mit 15prozentiger Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Lösung dagegen in Analcim über.<sup>4</sup>

5 g Kaolin das eine Mal mit 50 ccm 0,6prozentiger K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Lösung 384 Stunden bei 192--195° behandelt, ergaben im ersten Falle 0.0494 mm lange und 0.0038 mm breite, zum Teil zu Garben vereinigte Krystallnadeln<sup>5</sup> No. 5, deren Zusammensetzung sehr nahe den von LEMBERG<sup>6</sup> erhaltenen Kaliphilipsiten steht; im zweiten Falle entstand neben beträchtlichen Mengen unverändert gebliebenen Kaolins das amorphe Produkt No. 6.

No. 6a entspricht der Formel:  $K_2O, Al_2O_3, 4SiO_2 + 2H_2O$ .

<sup>2</sup> Z. d. d. G. G. (1887), 582.

<sup>3</sup> Der Einfluss der Konzentration der einwirkenden Lösung bei der Bildung verschiedener Sodalithe aus Kaolin wurde in dem Abschnitte I besprochen.

<sup>4</sup> LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1885), 961; (1887), 559.

<sup>5</sup> In Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure löslich.

<sup>6</sup> Z. d. d. G. G. (1885), 987, No. 37b und No. 38a.



	No. 5	No. 6	No. 6a
H <sub>2</sub> O	11.75	8.11	7.63
SiO <sub>2</sub>	44.90	50.75	50.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.55	21.41	21.61
K <sub>2</sub> O	20.80	19.73	19.91
	100	100	100

No. 6 stimmt gut mit den von LEMBERG<sup>1</sup> aus Andesin und aus Scapolith erhaltenen Kalisilikaten No. 14 und No. 20c überein.

Ähnlich wie letztere, geht No. 6 mit 500 ccm 1.2prozentiger Chlornatriumlösung 74 Stunden bei 211—213° erhitzt und dann noch einmal mit 5 g Chlornatrium, 1 g Natriumcarbonat und 500 ccm Wasser 97 Stunden bei 197—199° behandelt, in das Silikat No. 7<sup>2</sup> über. Dasselbe war zum Teil in 0.01 mm großen Würfeln, zum Teil in kugeligen Krystallaggregaten ausgebildet.

No. 8 giebt die Zusammensetzung der durch Schlämmen isolierten Würfel.

No. 8a entspricht der Formel: Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 SiO<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O.

	No. 7	No. 8	No. 8a
H <sub>2</sub> O	15.78	14.35	15.13
SiO <sub>2</sub>	47.07	48.30	50.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.33	22.52	21.43
K <sub>2</sub> O	3.66	3.40	
Na <sub>2</sub> O	11.16	11.43	13.02
	100	100	100

5 g Kaolin, 5 g Kaliumhydroxyd und 2.64 g K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> das eine Mal mit 50, das andere mit 500 ccm Wasser 97 Stunden bei 190° bis 210° behandelt, ergaben im ersten Falle 0.0228 mm lange und 0.0035 mm breite Krystallnadeln und Sphaerolithkugeln No. 9, im zweiten zu Garben vereinigte 0.0475 mm lange und 0.00095 mm breite Nadeln No. 10<sup>3</sup>.

No. 9a entspricht der Formel: 2 K<sub>2</sub>O, 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 SiO<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O.

No. 10 steht nahe dem von LEMBERG<sup>4</sup> aus 1 Mol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 Mol. K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> in 10prozentiger Lösung erhaltenen Silikate No. 11, dann auch den aus Scapolith und aus Scolecit, durch Behandlung

<sup>1</sup> Z. d. d. G. G. (1887), 568 und 573.

<sup>2</sup> Die mit diesem sehr ähnlichen Silikate No. 14a und No. 20d erzielte LEMBERG (l. c.) durch Einwirkung gesättigter Chlornatriumlösung auf Kaliandesin bei 100°.

<sup>3</sup> In beiden Fällen blieb ein Teil Kaolin unzersetzt zurück.

<sup>4</sup> Z. d. d. G. G. (1883), 594; (1887), 571.

mit 18prozentiger kohlensaurer Kalilösung erhaltenen Silikaten No. 19a und No. 24.

	No. 9	No. 9a	No. 10
H <sub>2</sub> O	8.24	7.24	11.47
SiO <sub>2</sub>	40.47	40.21	44.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.69	27.35	23.08
K <sub>2</sub> O	24.60	25.20	21.27
	100	100	100

3. Einwirkung verschieden konzentrierter kiesel-saurer Alkalien auf Kalinephelin. Kalinephelin, mit einer sehr konzentrierten Lösung, deren Zusammensetzung durch die Formel  $K_2SiO_3 \cdot 8H_2O$  ausgedrückt werden kann, behandelt, unterliegt kaum einer Veränderung.<sup>1</sup>

6.4 g Kalinephelin No. 2 mit 340 ccm einprozentiger  $K_2SiO_3$ -Lösung 168 Stunden bei 192—195° behandelt,<sup>2</sup> ergeben bis 0.0152 mm lange und 0.0038 mm breite, gerade auslöschende Nadeln No. 11; in Salzsäure waren dieselben unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure löslich; entwässert, nahmen sie das verlorene Wasser unter starker Erwärmung wieder auf.

	No. 11	No. 12
H <sub>2</sub> O	11.25	15.03
SiO <sub>2</sub>	46.88	49.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.00	22.20
K <sub>2</sub> O	19.87	3.38
Na <sub>2</sub> O		10.22
	100	100

Die Zusammensetzung No. 11 entspricht dem von LEMBERG<sup>3</sup> erhaltenen Kalilaumontite. Analog dem letzteren wandelt sich No. 11 nach 14tägiger Behandlung auf dem Dampfbade mit gesättigter Chlornatriumlösung in das Silikat No. 12. Die ursprüngliche Krystallform bleibt dabei unverändert erhalten.

3 g Kalinephelin No. 2 und 2 g K<sub>2</sub>O, 2 SiO<sub>2</sub> einmal mit 50, das andere Mal mit 340 ccm Wasser 171 Stunden bei 187—192° behandelt, ergaben im ersten Falle 0.126 mm lange und 0.024 mm breite Krystallnadeln No. 13, denen etwas unzersetzt gebliebener

<sup>1</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 966, No. 7b.

<sup>2</sup> Die Umsetzung ist nur dann vollständig, wenn der Kalinephelin auf mehreren Platinetagen in dünner Schicht ausgebreitet wird.

<sup>3</sup> *Z. d. d. G. G.* (1885), 986, No. 35b.



Kalinephelin beigemischt war; in der verdünnten Lösung blieb der Kalinephelin zum größten Teil unverändert. Die Analyse No. 14 bezieht sich auf ein Gemenge des letzteren mit einem neugebildeten, amorphen, sauren Kalisilikate, dessen Natur bei der Unmöglichkeit, denselben zu isolieren, nicht näher ermittelt werden konnte.

	No. 13	No. 14.
H <sub>2</sub> O	5.08	1.45
SiO <sub>2</sub>	55.66	40.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.35	30.40
K <sub>2</sub> O	18.91	27.74
	100	100

4. Umwandlung von Leucit in Analcim in verdünnter Lösung.<sup>1</sup> 5 g (aus einer vesuvischen Leucitlava<sup>2</sup> durch Kaliumquecksilberjodid isolierten) Leucits No. 15 mit 3.75 g Chlornatrium, 1.25 g Natriumcarbonat und 500 ccm Wasser 170 Stunden bei 193 bis 201° behandelt, ergaben das amorphe Produkt No. 16.

No. 16a entspricht der Formel: Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 SiO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O.

	No. 15	No. 16	No. 16a
H <sub>2</sub> O	0.96	8.55	8.18
SiO <sub>2</sub>	54.45	53.96	54.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.40	23.40	23.18
CaO	0.10		
K <sub>2</sub> O	20.80	0.23	
Na <sub>2</sub> O	0.25	13.86	14.09
R <sup>3</sup>	0.75		
	100.71	100	100

Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß, wenn eine Leucitlava sich ins Meerwasser ergießt, die Analcimisierung der Leucite gar nicht so langer Perioden bedarf, besonders da das ausgeschiedene Kali gleich fortgeführt und so eine etwaige Rückbildung von Leucit verhindert wird. Es wäre sehr wichtig, solche ins Meer versenkte Leucitlaven von bekanntem Ausbruchdatum einer chemischen Prüfung zu unterziehen. Man könnte sich so ein Urteil über die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes bei natürlichen Mineralumwandlungen verschaffen.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Vergl. die in konz. Lösung ausgeführten Versuche von LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1876), 537 ff.

<sup>2</sup> Ich verdanke dieselbe der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG. <sup>3</sup> R = Rückstand in HCl unlöslich.

<sup>4</sup> Vorausgesetzt, daß die umgewandelten Minerale durch Wellenschlag nicht fortgeschlemmt werden.

5. Rückbildung von Leucit aus Analcim in verdünnter Lösung.<sup>1</sup> No. 17. Analcim von der Seifser Alp in Tirol.

3.4 g desselben mit 0.85 g Kaliumcarbonat, 2.55 g Chlorkalium und 340 ccm Wasser 170 Stunden bei 193—201° behandelt, ergaben das amorphe Produkt No. 18. Dasselbe ist ein nahezu aus gleichen Teilen bestehendes Gemenge von Leucit und von unzersetzt gebliebenem Analcim.

	No. 17	No. 18
H <sub>2</sub> O	9.30	5.19
SiO <sub>2</sub>	56.63 <sup>2</sup>	58.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.50	20.88
K <sub>2</sub> O		8.86
Na <sub>2</sub> O	12.62	6.76
R <sup>3</sup>	0.95	
	100	100

6. Umwandlungen des Kalichabasits. 13 g Chabasit von Nalsö (Farôer) drei Tage<sup>4</sup> auf dem Dampfbade mit 300 ccm 23prozentiger Chlorkaliumlösung behandelt und dann noch mit 140 ccm gesättigter Chlorkaliumlösung 48 Stunden bei 185—205° erhitzt, gehen in den Kalichabasit No. 19 über.<sup>5</sup>

6.2 g des letzteren mit 300 ccm 24prozentiger Chlornatriumlösung 7 Tage<sup>6</sup> auf dem Dampfbade behandelt, gingen in den Natronchabasit No. 20 über.<sup>7</sup>

4 g Kalichabasit mit 2.55 g Chlornatrium, 0.85 g Natriumcarbonat und 340 ccm Wasser 138 Stunden bei 166—176° behandelt, ergaben 0.004 mm große, doppelt brechende Würfel von Analcim No. 21.

In einer konzentrierten Lösung bildet sich nach LEMBERG (l. c., 974) gleichfalls Analcim, nur nicht krystallinisch.

<sup>1</sup> Vergl. die von LEMBERG in konz. Lösung ausgeführten Versuche. *Z. d. d. G. G.* (1876), 538 ff.

<sup>2</sup> Der etwas zu hoch ausgefallene SiO<sub>2</sub>-Gehalt erklärt sich vielleicht durch geringe Beimengung von amorpher Kieselsäure. Es spaltet nämlich der Analcim, 5 Minuten lang mit 5prozentiger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung auf dem Dampfbade behandelt, merkliche Mengen Kieselsäure ab, eine Eigenschaft, die beispielsweise dem ungarischen Halbopal zukommt.

<sup>3</sup> Rückstand in Salzsäure unlöslich.

<sup>4</sup> Die einwirkende Lösung wurde täglich erneuert.

<sup>5</sup> Die Chabasitkörner blieben eckig und doppelt brechend.

<sup>6</sup> Die Lösung wurde mehrmals erneuert.

<sup>7</sup> Vergl. LEMBERG, *Z. d. d. G. G.* (1885), 973, No. 16b.



	No. 19	No. 20	No. 21
H <sub>2</sub> O	16.70	20.10	8.97
SiO <sub>2</sub>	47.04	48.34	53.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.95	19.76	23.63
K <sub>2</sub> O	17.31		
Na <sub>2</sub> O		11.80	14.12
	100	100	100

7. Einwirkung verdünnter Kalicarbonatlösung auf Sulfatsodalith. Nach LEMBERG<sup>1</sup> geht der hydrochemisch dargestellte Sulfatsodalith, mit 30prozentiger Kaliumcarbonatlösung behandelt, in den Kalinephelin über.

3 g Sulfatsodalith No. 18 mit 500 ccm einprozentiger kohlensaurer Kalilösung 138 Stunden bei 166—176° behandelt, ergaben das aus lauter Globuliten, Margariten, Longuliten und kleinen Kugeln bestehende Produkt No. 22, welches nach neueren, bald mitzuteilenden Versuchen kein gemischter Kalinatronsulfatsodalith, sondern ein Gemenge ist.

Es wurde bei diesem Vorgange beinahe die Hälfte Natrium durch Kalium ersetzt und gleichzeitig nur ein Drittel Natriumsulfat ausgeschieden.

Der Wassergehalt blieb unverändert.

	No. 22
H <sub>2</sub> O	5.30
SiO <sub>2</sub>	35.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.35
K <sub>2</sub> O	11.59
Na <sub>2</sub> O	9.35
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.49
	99.73

8. Schlufsbetrachtungen. Allgemeine Regeln über den Einfluß der Konzentration der einwirkenden Lösung auf die Zusammensetzung der sich bildenden Silikate lassen sich zur Zeit bei einer so geringen Zahl von Versuchen nicht aufstellen, jedenfalls scheint, nach vorliegendem zu urteilen, dieser Einfluß meist nicht gering zu sein: einmal wird in stark verdünnten Lösungen nur der Wassergehalt der entstehenden Produkte verändert, und zwar oft erhöht, das andere Mal nimmt der chemische Umsatz einen total verschiedenen Verlauf, als in konzentrierten Lösungen. — In kieselsaures

<sup>1</sup> Z. d. d. G. G. (1885), 967, No. 9a.

Alkali führenden Lösungen nimmt die Acidität des entstehenden Produktes mit der Verdünnung zu.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit nimmt im allgemeinen mit der Verdünnung ab.

Verdünnte Lösungen begünstigen die Krystallisation der entstehenden Produkte.

Ohne Einfluss ist die Verdünnung gewesen bei der Umwandlung von Leucit in Analcim, sowie bei der Rückbildung des ersteren aus dem letzteren.

#### IV. Umwandlungen des Korunds und des Diaspors.

Die zahlreichen, besonders von GENTH<sup>1</sup> beobachteten Pseudomorphosen von Korund sprechen für eine verhältnismässig leichte Umwandelbarkeit desselben. Es war deshalb geboten, die aus der Beobachtung der Natur gezogenen Schlüsse durch Versuche zu bestätigen.

Zur Verwendung gelangte der vorher mit Flusssäure und Salzsäure behandelte Korund<sup>2</sup> aus den Barsowitblöcken<sup>3</sup> vom Ural No. 1.

	No. 1
Glühverlust	0.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.63
Def.	0.07
	100

Derselbe, einen Monat auf dem Dampfbade mit destilliertem Wasser in einem Silbergefäß behandelt, nahm 1.19 pCt. Wasser auf, wovon 0.19 pCt. erst in der Weifsglühhitze ausgetrieben werden konnten.

Um die Hydratation zu beschleunigen, wurde No. 1 240 Stunden mit destilliertem Wasser im Platindigestor bei 225—235° behandelt, wobei 4.53 pCt. Wasser aufgenommen wurden. Der Korund

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. (1874), 9, 49.

<sup>2</sup> Die Behandlung mit Flusssäure wurde mit dem im Achatmörser fein gepulverten Korunde noch einmal wiederholt, um die vom Mörser stammende Kieselsäure zu entfernen.

<sup>3</sup> Eine Anzahl Proben derselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. C. SCHMIDT und des Herrn Dr. LÖSCH, Konservator der Min.-Sammlung der K. Bergakad. zu St. Petersburg.



war stark zusammengebacken, blieb aber in Salzsäure unlöslich. Von neugebildeten Krystallen war nichts zu sehen. Einer weiteren Einwirkung von Wasser während 336 Stunden bei derselben Temperatur, wie früher, ausgesetzt, änderte sich derselbe wenig und backte nicht mehr zusammen. Der Wassergehalt betrug nunmehr 5.14 pCt., also genau ein Drittel des im Diaspor enthaltenen Wassers. Von diesen 5.14 pCt. Wasser wurde im Exsiccator auch nach zweiwöchentlichem Stehen garnichts an Schwefelsäure abgegeben; 20 Minuten bei 105—106.5° erhitzt, blieb das Produkt ebenfalls unverändert; erst, nachdem es ebensolange bei 198—203° erhitzt wurde, gingen 0.2 pCt. Wasser verloren. Parallelversuche mit Diaspor ergaben im Exsiccator keinen Verlust, dagegen bei 105° gingen 0.42 pCt. und bei 198° weitere 0.87 pCt. Wasser fort. Ein Teil Wasser im Diaspor ist energischer gebunden, als der übrige Rest, und dieser Teil ist es wahrscheinlich, der so leicht vom Korund gebunden und auch bei erhöhter Temperatur sehr fest zurückgehalten wird. — Der Versuch beweist, daß der gegenüber Mineralsäuren so widerstandsfähige Korund schon durch reines Wasser angegriffen wird, und zeigt die Möglichkeit der bis jetzt schwer erklärlichen<sup>1</sup> Diasporbildung auf diesem Wege.<sup>2</sup>

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei einer niedrigeren Temperatur sich mehr Wasser mit dem Korund vereinigen liefse. Die Thatsache, daß bei 230° nur ein Drittel des im Diaspor enthaltenen Wassers zum Korunde sich addiert, legt die Vermutung nahe, daß diese Wassermenge eine besondere Rolle im Diaspor spielt, und wäre dann das Molekulargewicht des letzteren im mindesten zu verdreifachen.

Alkalische Lösung begünstigt nicht die Hydratation des Korundes: 336 Stunden mit 20 ccm einprozentigen kohlensauren Natrons bei 225—235° behandelt, nahm derselbe nur 3.96 pCt. Wasser auf, backte hierbei stark zusammen und färbte sich fleischfarbig.

Eine halbe Stunde der Rotglühhitze oder der Weißglühhitze ausgesetzt, verliert der Korund die Fähigkeit, sich mit Wasser zu hydratisieren.

No. 2. 2 g eine Stunde lang rotgeglühten Korunds mit 4.2 g  $K_2O$ ,  $2SiO_2$  und 50 ccm Wasser 171 Stunden bei 185—192°

<sup>1</sup> ROTH, *Allgem. u. chem. Geol.* 1, 557.

<sup>2</sup> Über andere Möglichkeiten der Diasporbildung vergl. BISCHOFF, 1. Aufl. 2, 2164; LEMBERG, *Z. d. d. G. G.* (1888), 653; BRÖGGER, *Zeitschr. Kryst.* 16, 53; SEEMANN und PISANI (1863), *Ann. Chim. Phys.* 67, 350.

behandelt. Das stark zusammengebackene Produkt wurde mit Flusssäure aufgeschlossen, da es von Salzsäure sehr wenig angegriffen wird. Das Verhältnis von Thonerde zum Kali ist gröfser als 1 : 1, der Überschufs an Thonerde rührt vom zum Teil in Lösung gegangenen Korunde her, was um so wahrscheinlicher ist, als in salzsaurer Lösung dieses Verhältnis nahe 1 : 1 ist.<sup>1</sup>

No. 2a. Die Zusammensetzung des erhaltenen Silikates nach Abzug des mitgelösten Korundes.

No. 2b. Die Zusammensetzung des Orthoklases.

	No. 2	No. 2a	No. 2b
H <sub>2</sub> O	0.75		
SiO <sub>2</sub>	29.82	64.61	64.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.25	18.42	18.35
K <sub>2</sub> O	7.83	16.97	16.93
Korund	47.35		
	100	100	100

Bei der überaus grossen Ähnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung von No. 2a und von Orthoklas, und in Angesicht der fast absoluten Unlöslichkeit des ersteren in Salzsäure, scheint mir in No. 2a trotz des Mangels einer Krystallform ein wirklicher K-feldspath vorzuliegen. Die Vermutung GENTHS, daß die mit dem Korund vergesellschafteten Feldspäthe dem letzteren seinen Ursprung zu verdanken haben, gewinnt dadurch nicht wenig an Wahrscheinlichkeit. Nächstens sollen Versuche mit nicht geglühtem Korunde ausgeführt werden, und vielleicht setzt sich letzterer noch rascher mit Kalisilikaten um als der geglühte. Der in dem Gemenge No. 2 0.75pCt. betragende Wassergehalt gehört wahrscheinlich dem Korunde. Die in vorliegendem Versuche angewandte Menge kiesel-sauren Kalis war gerade ausreichend, um mit dem Korunde den Kalinephelin zu bilden; indessen ist die in anderen Fällen wiederholt beobachtete Neigung zur Bildung saurer Silikate, bei der Anwendung von mäfsig konzentrierten Lösungen, auch hier zum Vorschein gekommen.

Werden 2 g ungeglühten Korunds mit 3.58 g Na<sub>2</sub>O, 2SiO<sub>2</sub> und 50 ccm Wasser 96 Stunden bei 210 bis 230° behandelt,<sup>2</sup> so bildet

<sup>1</sup> Nach einer längeren und wiederholten Behandlung auf dem Dampfbade mit Salzsäure gingen 0.63pCt. K<sub>2</sub>O und 0.75pCt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Lösung.

<sup>2</sup> Die Temperatur stieg kurze Zeit durch einen Unfall auf 265° und fiel bald darauf auf 195°. Beim Abkühlen liefs der Bleiverschlufs nach und das eingeschlossene Wasser verdampfte.



sich unter starkem Zusammenbacken das aus unregelmäßigen Körnern bestehende, in Salzsäure lösliche Produkt No. 3. Zieht man von letzterem Gemenge den Korund ab, so bleibt ein Analcim ähnliches Silikat No. 3a zurück (oder auch ein Gemenge).

	No. 3	No. 3a
H <sub>2</sub> O	2.57	9.05
SiO <sub>2</sub>	16.11	56.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.04	21.27
K <sub>2</sub> O		
Na <sub>2</sub> O	3.67	12.93
Korund	71.61 <sup>1</sup>	
	<hr/> 100	<hr/> 100

Das Plus an Wasser in No. 3 gehört wahrscheinlich dem Korund, der sich ja leicht in wässriger Lösung hydratisieren kann.

Eine Natronsilikatlösung wirkt somit anders auf den Korund ein, als die entsprechende Kalisilikatlösung. Der Analogie nach mit letzterer konnte man eher einen Albit erwarten. Andererseits mag auch der ungeglühte Korund ein anderes Verhalten aufweisen, als der geglühte; diese Frage kann erst durch künftige Versuche entschieden werden.

Der zu nachstehenden Versuchen benutzte, blättrige, hellbraun gefärbte Diaspor stammt von Kossoibrod bei Ekaterinenburg im Ural her. Zur Reinigung von fremden Beimengungen wurde derselbe fein gepulvert, mit Flusssäure auf dem Dampfbade digeriert, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, mit verdünnter Salzsäure viermal ausgekocht (bis die abgegossene Flüssigkeit farblos erschien), auf dem Saugfilter mit heissem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Der so behandelte Diaspor No. 4 war schön weiss, seidenglänzend und enthielt weder Eisen, Kalk, Magnesia, noch Phosphorsäure.

No. 4a entspricht der Formel: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O.

	No. 4	No. 4a
H <sub>2</sub> O	15.00	15.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85.16	85.0
	<hr/> 100.16	<hr/> 100

Wird der Diaspor No. 4 mit destilliertem Wasser 104 Stunden bei 192—210° erhitzt, so findet weder Abgabe noch Aufnahme von Wasser statt, der Diaspor bleibt unverändert.

<sup>1</sup> Circa 13pCt. desselben lösten sich in Flusssäure und Schwefelsäure auf.

2.3 g Diaspor mit 4.2 g  $K_2O$ ,  $2SiO_2$  und 50 ccm Wasser 96 Stunden bei 210—230 behandelt,<sup>1</sup> wurden nur zum Teil umgesetzt, während 51.02% Diaspor noch unverändert zurückgeblieben sind. Der umgewandelte Teil war sehr stark zusammengebacken und enthielt sehr schön ausgebildete, in Salzsäure lösliche Krystalle eingeschlossen. Letztere unter gekreuzten Nikols betrachtet, löschten das Licht in der Zone P/M schief aus und zeigten eine Kombination  $\infty P, \infty \bar{P} \infty, o P, m P \infty$ . Zu fest eingebettet, um mechanisch isoliert zu werden, mußten dieselben zur Analyse leider mit der übrigen amorphen Masse im Mörser zerstampft und zerrieben werden.

No. 5 ergibt die Zusammensetzung des in Salzsäure löslichen Anteils, der 29.51% des Gemenges ausmachte.

No. 5a entspricht der Formel  $K_2O, Al_2O_3, 6SiO_2 + 3H_2O$ .

No. 6 ergibt die Zusammensetzung des in Flusssäure löslichen Anteils der 19.47% des Gemenges ausmachte.

No. 6a entspricht der Formel:  $K_2O, Al_2O_3, 3SiO_2$ .

	No. 5	No. 5a	No. 6	No. 6a
H <sub>2</sub> O	9.15	8.85		
SiO <sub>2</sub>	57.78	59.02	49.21	47.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.28	16.72	26.32	27.13
K <sub>2</sub> O	15.79	15.41	24.47	25.00
	100	100	100	100

Nachdem Nr. 5 durch Salzsäure getrennt war, wurde der Wassergehalt im zurückgebliebenen Rest bestimmt und zu 8.20% gefunden; da dem vorhandenen Diaspor nur 7.65% Wasser entsprechen, so bleiben 0.55% Wasser für No. 6 nach.

Jedenfalls ersieht man schon jetzt, daß der Korund und der Diaspor, sonst gleicher Behandlung unterworfen, total verschiedene Umsetzungsprodukte ergeben, die gleichfalls mit den von LEMBERG<sup>2</sup> erhaltenen stark differieren.

2.3 g Diaspor mit 15.66 g  $Na_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $8H_2O$ , 2.85 g amorpher Kieselsäure und 150 ccm Wasser 144 Stunden bei 213—219° erhitzt, ergaben das aus lauter doppelt brechenden, in Salzsäure löslichen runden Körnern bestehende<sup>3</sup> Produkt No. 7.

<sup>1</sup> Durch einen Unfall schwankte die Temperatur kurze Zeit zwischen 195 bis 265°. Beim Abkühlen verdampfte ein Teil des Wassers aus dem Digestor.

<sup>2</sup> Z. d. d. G. G. (1876), 570; (1885). 992.

<sup>3</sup> Vereinzelt konnten sechsseitige Umrissse nachgewiesen werden.



	No. 7	No. 7a
H <sub>2</sub> O	8.26	8.39
SiO <sub>2</sub>	62.82	62.94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.92	17.83
Na <sub>2</sub> O	11.00	10.84
	<u>100</u>	<u>100</u>

40.27% Diaspor blieben unverändert zurück.

No. 7a entspricht der Formel:  $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2) + 8\text{H}_2\text{O}$ .

No. 7 kann als kieselsäurereichster Analcim<sup>1</sup> aufgefasst werden.

Im Vorliegenden sollte nur die leichte Umwandelbarkeit von Korund und Diaspor gezeigt werden. Die erhaltenen Produkte bedürfen einer weiteren Kontrolle und Sichtung. Nächstens sollen die so viel versprechenden Versuche weiter fortgeführt werden.

## V. Über Sulfoferrite.

Bei der künstlichen Darstellung des Sulfidsodalithes No. 34 bildeten sich in geringer Menge, als Nebenprodukt, schwarzbraune Kryställchen, in denen das Natriumeisensulfid vermutet wurde. Im Nachstehenden ist die Darstellung desselben unter sonst ähnlichen Umständen in größerem Mafsstabe versucht.

Es wurden 6 g Natriumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff übersättigt und mit 2.77 g Eisenoxydhydrat und 40 ccm Wasser 76 Stunden lang bei 195–200° erhitzt. Das Produkt No. 1<sup>2</sup> bestand aus luftbeständigen, winzigen, violettbraunen, schwach metallglänzenden, im durchfallenden Lichte mit schmutzig-grüner Farbe durchsichtigen, doppeltbrechenden Krystallnadeln, daneben auch trichitartig gebogenen Margariten. In verdünnter Salzsäure lösten sich dieselben schon in der Kälte, unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung, leicht auf; zusammengepresst zeigten sie einen gut ausgesprochenen Metallglanz. Größere, und zwar 0.019 mm lange und 0.00076 mm breite Krystallnadeln No. 2 werden erhalten, wenn man 10 g mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natriumhydroxyd mit 3.17 g Eisenoxydhydrat und 45 ccm Wasser 79 Stunden bei 190–200° erhitzt.

<sup>1</sup> LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 989.

<sup>2</sup> R. SCHNEIDER (*Pogg. Ann.* 138, 299) erhielt Natriumeisensulfid durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von Soda, Eisenpulver und Schwefel und nachheriges Behandeln der Schmelze mit destilliertem Wasser.

	No. 1	No. 2	No. 2 a
H <sub>2</sub> O	20.85 <sup>1</sup>	20.36 <sup>2</sup>	20.11
Na	13.02	12.99	12.85
Fe	29.79	30.61	31.28
S als H <sub>2</sub> S	24.16	25.11	26.82
S als solcher	12.18	10.78	8.94
	100	99.85	100

No. 2 a entspricht der Formel: Na<sub>2</sub>S, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 4H<sub>2</sub>O.

Zur Wasserbestimmung wurde No. 2 mit chromsaurem Blei vermengt und erhitzt, das übergehende Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen. Der Schwefelgehalt wurde auf dreierlei Weise bestimmt: eine Portion wurde mit salpetersaurem Kali und Kaliumhydroxyd geschmolzen und so der Gesamtschwefel zu 35.61 % gefunden; eine andere Portion wurde mit Salzsäure zersetzt, der abgeschiedene Schwefel mit salpetersaurem Kali und Kaliumhydroxyd in Kaliumsulfat übergeführt, der als Schwefelwasserstoff entweichende wurde in vorgelegter ammoniakalischer Silbernitratlösung aufgefangen. Um Oxydationen zu vermeiden, wurde die Luft vor dem Versuche aus dem Destillationsapparate durch Kohlensäure ausgetrieben. Auch während des Versuches ging ein Kohlensäurestrom hindurch, um den Übergang von Schwefelwasserstoff zu erleichtern.

In der Natur ist die Möglichkeit einer Natriumsulfoferritbildung nicht selten gegeben, besonders in den Nosean und Hauyn führenden Gesteinen. Nosean und Hauyn geben an das Sickerwasser das Natriumsulfat ab; trifft letzteres mit reduzierenden Stoffen zusammen, so entsteht Schwefelnatrium, das sich mit Eisenoxyd zu Na<sub>2</sub>S, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 4H<sub>2</sub>O umsetzen kann. Die schwarzbraunen inneren Säume der Noseankrystalle, welche sich bei starker Vergrößerung in Krystallnadeln und Punkte auflösen lassen,<sup>3</sup> sind vielleicht nichts anderes, als Natriumeisensulfid. Nach VOGELSANG zeigen diese Nadeln bei günstiger auffallender Beleuchtung immer einen „goldig funkelnden Metallreflex“ — eine für Sulfoferritsalze charakteristische Eigenschaft. Unverkennbar ist zuweilen eine Umwandlung derselben in rötlich-braunes amorphes Eisenoxydhydrat. Für die gleichzeitige Möglichkeit einer Schwefelnatriumabspaltung aus dem den Noseanen

<sup>1</sup> Aus der Differenz.

<sup>2</sup> Außerdem wurden im Exsiccator 0.49 % H<sub>2</sub>O an Schwefelsäure abgegeben.

<sup>3</sup> VOGELSANG, *Über die natürlichen Ultramarinverbindungen*. Bonn. (1874), 20.



beigemengten Sulfidsodalith scheint die von VOGELSANG (31, l. c) gemachte Beobachtung, daß einer Bläuung beim Erhitzen im Gebläsefeuer meist diejenigen Noseane unterliegen, an denen eine schwärzliche Färbung nicht auftritt, sehr zu sprechen, da ja bei schwärzlich gefärbten Noseanen das die Blaufärbung bedingende Schwefelnatrium schon durch das Eisen in Anspruch genommen ist. Durch schwache Säuren läßt sich das schwarze Pigment in der Kälte nicht extrahieren, doch sind die betreffenden Beobachtungen unsicher (l. c. 34, 35).<sup>1</sup> Im Endresultate hält VOGELSANG (35) diese schwarzbraune Substanz nicht für Schwefel-, sondern für eine Sauerstoffverbindung des Eisens von der Zusammensetzung des Magneteisens,<sup>2</sup> welches, während und nach der Abscheidung des Noseans durch Umsetzung der flüchtigen Chlorverbindungen entstanden sein soll. Durch sekundäre Affektion der letzteren wird auch der Chlorgehalt der Noseane gedeutet. Ohne mich auf eine Kritik dieser Ansichten VOGELSANGS einzulassen, überlasse ich die endgültige Entscheidung der so interessanten Frage einem künftigen mikrochemischen Experimente.

Versuche, ein der Natriumverbindung entsprechendes Kaliumeisensulfid auf nassem Wege zu erhalten, führten nicht zum Ziele; das erlangte violettbraune, metallglänzende Produkt No. 3 war auch nicht mehr krystallinisch. Zur Darstellung desselben wurden 4 g Kaliumhydroxyd mit 3.17 g Eisenoxydhydrat und 40 ccm Wasser 76 Stunden lang bei 195—200° erhitzt. Im Exsiccator verlor No. 3 2.09 % Wasser.

	No. 3	No. 3 a
H <sub>2</sub> O	27.47 <sup>3</sup>	27.09
K	15.53	16.00
Fe	30.84	30.64
S	26.16 { 5.48 als H <sub>2</sub> S 20.68 als S	26.27
	100	100

No. 3a entspricht der Formel  $3K_2S, Fe_8S_9 + 22H_2O$ .

Werden 4 g Eisenoxydhydrat, 10 g MgSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O, 3 g mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natriumhydroxyd und 30 ccm Wasser

<sup>1</sup> Übrigens dürfte eine größere Widerstandsfähigkeit des natürlichen Eisensulfids nicht auffallen.

<sup>2</sup> Auch HUBBARD (*Tsch. Min. Mitt.* [1887,] 8, 366) hält dieselbe für Magnetit. MIERISCH (*Tsch. Min. Mitt.* [1887,] 8, 171), vermutet in derselben Schwefelmetalle, vielleicht Eisenkies.

<sup>3</sup> Aus dem Verlust bestimmt.

79 Stunden bei 190—200° erhitzt, so bildet sich ein schwarzes amorphes, nach dem Zusammenpressen Metallglanz aufweisendes Produkt No. 4, welches sich in kalter, verdünnter, sowie konzentrierter Salzsäure langsam, in heißer dagegen rasch unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung löst; im Exsiccator giebt dasselbe 0.75% Wasser an Schwefelsäure ab. Von beigemengtem basischem Magnesiumsulfat wurde No. 4 durch wiederholte Behandlung mit heißem Wasser<sup>1</sup> getrennt.

No. 4a entspricht der Formel  $\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Fe}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

	No. 4	No. 4 a
H <sub>2</sub> O	16.39	17.89
Mg	8.36	7.95
Fe	38.00	37.08
S	31.08	31.79
O	5.57	5.29
	99.40	100

Das Produkt No. 4 hat vielleicht auch ein geologisches Interesse. 1872 beschrieb LEMBERG<sup>2</sup> Predazzite, die durch ein schwarzes Pigment dunkel gefärbt waren. LEMBERG wies nach, daß diese Färbung nicht durch organische Substanz, sondern durch fein verteiltes Schwefeleisen hervorgerufen wird, und zwar ist das Eisensulfid nicht Pyrit, sondern entweder Magnetkies oder einfach Schwefeleisen, da es durch sehr verdünnte kalte Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt wird. Durch den Verwitterungsprozeß, sowie beim Erhitzen über der Lampe gehen die schwarzen Körnchen in braunes Eisenoxyd über; außerdem bewies LEMBERG, daß dieselben nicht im Calcit, sondern im Brucit konzentriert sind. Es ist nun möglich, daß dieses Schwefeleisen nicht mechanisch, sondern chemisch, mit einem Teil Magnesiumhydroxyd verbunden, als ein Magnesiumoxysulfoferrit dem letzteren beigemischt ist. Dank der Zuvorkommenheit des Herrn Professor Dr. LEMBERG bin ich imstande gewesen dieses schwarze Pigment in einer stark mit Silikaten (Olivin) vermengten Brucitprobe zu untersuchen. Bei der Behandlung derselben mit kalter, verdünnter (1:20) Salzsäure ging unter geringer Schwefelwasserstoffentwicklung etwas Eisen in Lösung, doch blieb die schwarze Färbung erhalten. Dieselbe Probe, mit heißem Wasser so lange gewaschen, als noch eine saure Reaktion

<sup>1</sup> Sonst ist Salmiaklösung zur Trennung noch geeigneter.

<sup>2</sup> Z. d. d. G. G., (1872), 243 und 279.



zu erkennen war, und dann drei Stunden auf dem Dampfbade mit Silbersulfatlösung gekocht, gab kein Eisen an letztere ab, wohl aber Magnesium, das ebensogut dem Magnesiumhydroxyd als dem Olivin entstammen konnte. Das künstliche Produkt No. 4, mit Silbersulfatlösung gekocht, liefs schon nach Verlauf von ein paar Minuten Eisenoxydul und Magnesia in der Lösung erkennen, verhielt sich also verschieden, es wurde aber andererseits mit Salzsäure vorher nicht ausgezogen, wie das natürliche Produkt. Diese Versuche sind deshalb nicht maßgebend. Eine Entscheidung dieser Frage wird erst möglich, wenn es gelingt, das schwarze Pigment zu isolieren und einer chemischen Analyse zu unterwerfen. Am geeignetsten hierzu wären vielleicht die schwarz gefärbten, silikatfreien Predazzite. Werden letztere mit Salmiaklösung gekocht, so geht zuerst Magnesiumhydroxyd, dann auch der kohlensaure Kalk in Lösung, während das Pigment unverändert zurückbleibt.

Es sollen hier noch einige Reaktionen mitgeteilt werden, die vielleicht als Wegweiser für künftigen Nachweis der Sulfoferrite in der Natur dienen können.

Das Natriumsulfoferrit, mit sauer reagierender  $\text{SbCl}_3$ -Lösung behandelt, färbt sich in der Kälte sofort orange; die Kaliumverbindung, derselben Behandlung unterworfen, verändert sich sehr langsam und wird nur hellbraun, während die Magnesiumverbindung gar nicht angegriffen wird. Mit Cadmiumchloridlösung gekocht, wird das Natriumsulfoferrit gelb, die Krystallform bleibt erhalten, die Krystalle werden durchsichtig. Die Kalium-, sowie die Magnesiumverbindungen ändern sich unter diesen Bedingungen gar nicht. Mit Hülfe der Cadmiumchloridreaktion kann Natriumsulfoferrit auch im Sulfidsodalith nachgewiesen werden, indem letzterer dadurch unverändert bleibt. Kochende Manganchloridlösung wirkt auf das Kaliumeisensulfid nicht merklich ein.

## VI. Basische Sulfate von Magnesium und Zink.

Wie erwähnt, bildeten sich bei der Darstellung des Magnesiumoxysulfoferrits neben letzterem wenige Krystalle eines basischen Magnesiumsulfats. Basische Magnesiumsulfate sind bis jetzt in der Natur nicht beobachtet worden, doch ist die Existenz derselben nicht unwahrscheinlich.

Werden wechselnde Mengen Magnesiumsulfat mit Natronlauge behandelt, so bleibt das entstehende Produkt unverändert dasselbe.

33 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mit 9 g Natriumhydroxyd und 100 ccm Wasser 55 Stunden lang bei  $195-205^\circ$  behandelt, ergaben, neben amorphem Magnesiumhydroxyd ( $\frac{2}{3}$  der ganzen Ausbeute) sehr schöne, meist zu Garben vereinigte, stark doppeltbrechende Krystallnadeln No. 1. Dieselben lösten sich kaum in kaltem und schwer in heißem Wasser, wohl aber in Salzsäure auf.

No. 2. Derselbe Versuch in konzentrierter Lösung<sup>1</sup> bei  $192$  bis  $218^\circ$  und einer Einwirkungsdauer von 31 Stunden wiederholt. Es bildete sich hauptsächlich amorphes Magnesiumhydroxyd ( $\frac{6}{7}$  der ganzen Ausbeute), daneben das basische Magnesiumsulfat (No. 2). Die Krystalle desselben waren auch kleiner im Verhältnis zu No. 1.

No. 3. Der Versuch No. 2 wiederholt, mit der Abänderung, daß auf 33 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  nur 5.5 g Natriumhydroxyd genommen wurden. Die Hauptmasse des Produktes bestand aus 0.133 mm langen und 0.0016 mm breiten Nadeln des basischen Magnesiumsulfats, nur wenig von amorphem Magnesiumhydroxyd und unbedeutende Mengen kleiner Oktaeder von Kieserit (?) bildeten sich daneben.

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 3 a
MgO	52.74	53.53	53.40	53.64
$\text{SO}_3$	15.38	15.43	15.30	15.33
$\text{H}_2\text{O}$	31.40	31.02	31.04	31.03
	99.52	99.98	99.74	100

No. 3a entspricht der Formel  $6\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{MgSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .<sup>2</sup>

Zur Parallele wurde noch folgender Versuch ausgeführt:

Es wurden 21 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mit 3 g Natriumhydroxyd und 30 ccm Wasser 31 Stunden bei  $192-218^\circ$  erhitzt. Das Produkt No. 4 war in Krystallnadeln ausgebildet, deren größte Länge 0.114 mm betrug, bei einer Breite von 0.038 mm.

<sup>1</sup> Auf dieselbe Menge  $\text{MgSO}_4$  und NaOH wurden 45 ccm Wasser genommen.

<sup>2</sup> Ganz dasselbe Verhältnis von Magnesiumhydroxyd zum Magnesiumsalze weist das, oft für verunreinigtes faseriges Magnesiumhydroxyd (Brucit) gehaltene Magnesiumhexahydrocarbonat (Nemalith) auf:  $6\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{MgCO}_3$ .



	No. 4	No. 4 a
ZnO	70.32	70.74
SO <sub>3</sub>	18.12	17.46
H <sub>2</sub> O	11.91	11.80
	<hr/> 100.35	<hr/> 100

No. 4 a entspricht der Formel  $3\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{ZnSO}_4^1$ .

## VII. Umwandlungen einiger natürlicher Gläser durch destilliertes Wasser, sowie durch verdünnte Natrium- carbonatlösung bei ca. 200°.

An einer größeren Reihe von Versuchen zeigte LEMBERG,<sup>2</sup> daß natürliche Gläser,<sup>3</sup> sowie zu Glas geschmolzene Minerale bei der Einwirkung konzentrierter Alkalicarbonatlösungen leicht der Umwandlung in wasserhaltige Silikate unterliegen. Tachylit und Palagonit wurden schon durch destilliertes Wasser hydratisiert.

Im folgenden wurde das Verhalten folgender Gläser dem destillierten Wasser gegenüber bei ca. 200° untersucht:

No. 1. Obsidian vom Ararat.<sup>4</sup>

No. 2. 6 g desselben mit 40 ccm Wasser 336 Stunden bei 210 bis 230° im Platindigestor erhitzt. Es tritt dabei eine geringe Abspaltung von Kieselsäure und von Kali ein.

No. 2 weitere 240 Stunden bei 225—235° mit destilliertem Wasser behandelt, änderte sich nur wenig. Der Wassergehalt betrug nunmehr 3.27 % und stieg nach einem wiederholten Erhitzen bei derselben Temperatur während 336 Stunden, also in Summa nach 912 Stunden, bis auf 4.03 %.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß der Obsidian, trotz des hohen Kieselsäuregehaltes und demnach einer größeren Widerstandsfähigkeit, auch in der Natur durch reines Wasser hydratisiert werden könne. Besonders leicht muß die Hydratation beim Bimstein, der dem Tagewasser größere Oberfläche bietet, erfolgen. Die meisten Bimsteine

<sup>1</sup> Ein dem Magnesiumtrihydrocarbonat (Hydromagnesit) entsprechendes Verhältnis.

Basische den natürlichen entsprechende Magnesiacarbonate gelang es mir bisweilen, trotz mehrerer Versuche, nicht zu erhalten.

<sup>2</sup> Z. d. d. G. G., (1887), 503 ff.; (1883), 568 ff.; (1885), 1003 ff. u. a. a. O.

<sup>3</sup> Die betreffenden Versuche wurden bei 100° ausgeführt.

<sup>4</sup> Vgl. die Umwandlung desselben mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. LEMBERG l. c. 503.

sind auch wasserhaltig. Je mehr sich das Sickerwasser mit dem vom Obsidiane resp. Bimsteinen abgespaltenen Alkalisilikate sättigt, um so mehr wird die Umwandlung begünstigt.

	No. 1	No. 2
H <sub>2</sub> O	0.68	3.25
SiO <sub>2</sub>	73.81	72.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	15.18 <sup>1</sup>	14.88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }		
CaO	1.09	1.00
MgO	0.26	0.22
K <sub>2</sub> O	3.84	} 8.11 <sup>2</sup>
Na <sub>2</sub> O	4.49	
	99.35	100

No. 3. Hyalomelan von BOBENHAUSEN,<sup>3</sup> pechschwarz. Im Dünnschliffe war derselbe lichtkaffeebraun durchsichtig und führte doppeltbrechende, nach einem Ende sich verjüngende, oft zu zwei, auch zu drei, vier und fünf sternförmig gruppierte Nadeln und kurze, nach zwei Seiten zackig ausgeschnittene Kryställchen. Beide Gebilde waren mit hellgefärbten Höfen umkreist und ringsherum mit schwarzen Fahnen versehen, deren einzelne Härchen bei starker Vergrößerung sich in spitz auslaufende Margarite auflösen ließen.

No. 4. 6 g desselben Hyalomelans mis 20 ccm Wasser 336 Stunden lang bei 210—230° erhitzt. Das Produkt war stark zusammengebacken; das Wasser reagierte deutlich alkalisch; geringe Kieselsäureabspaltung war wohl zu konstatieren; die scharfkantigen Körner waren wie abgerundet und lösten sich leicht in kochender Salzsäure sowie Salpetersäure bis auf einen kleinen Rückstand auf.

No. 4 weiter 240 Stunden bei 225—235° mit destilliertem Wasser behandelt, blieb unverändert. Das Wasser reagierte sehr schwach alkalisch. Unter dem Mikroskop waren einige, 0.002—0.004 mm grofse, Rhomboeder zu sehen, daneben wenige, farblose, doppeltbrechende 0.0005 mm grofse Körner.

<sup>1</sup> Wovon nach LEMBERG 1.54% vorhanden sind (l. c. 503).

<sup>2</sup> Aus der Differenz.

<sup>3</sup> Ich verdanke denselben der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG.



	No. 3	No. 4	No. 5
H <sub>2</sub> O	1.15	7.54	7.87
SiO <sub>2</sub>	46.79	43.21	41.34
TiO <sub>2</sub>		3.09	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.38	} 27.00	} 36.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.35		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.01		
MnO	Spur	Spur	
CaO	8.69	8.04	1.22
MgO	3.59	3.32	2.48
K <sub>2</sub> O	3.07	2.81	2.73
Na <sub>2</sub> O	6.05	4.99	7.71
	101.08	100	100

No. 5. 6 g des Hyalomelans No. 3 mit 25 ccm zweiprozentiger Natriumcarbonatlösung 336 Stunden bei 210—230° behandelt.<sup>1</sup> Das Produkt war starkzusammengebacken, es enthielt viele doppeltbrechende Calcitkörner, neben spärlichen 0.008—0.015 mm großen Kugeln und Polyedern, vielleicht von der Kombination  $m\ 0\ m, \infty\ 0\ \infty$ , von Analcim (?) — Der Wassergehalt wurde hier, sowie in allen in diesem Abschnitte angeführten Analysen direkt bestimmt.<sup>2</sup> — Da eine Trennung des ausgeschiedenen Calcium- und Magnesiumcarbonats vom Hyalomelan nicht ausführbar war, so wurde das Gemenge dieser Stoffe der Analyse unterworfen. Die Kohlensäure wurde im GEISSLERSchen Apparate zu 3.72% bestimmt, was 4.73% CaO entspricht. No. 5 bezieht sich auf die Zusammensetzung des umgewandelten Hyalomelans, nach Abzug von 8.45% CaCO<sub>3</sub>. No. 5 löste sich in Salzsäure bis auf einen geringen Rückstand<sup>3</sup> auf.

Die Hydratation von Hyalomelan durch reines Wasser geht somit bei höherer Temperatur rascher von statten, als bei 100°. Die ausgeschiedenen Krystallite bleiben bei diesem Prozesse unverändert zurück. Da der hydratisierte Hyalomelan die Eigenschaft, sich in Salzsäure zu lösen, gewinnt, so eröffnet sich auf diese Weise die schon von LEMBERG<sup>4</sup> hervorgehobene Möglichkeit, die Natur der in Salzsäure ungelöst bleibenden Silikate (Augite, Feldspäthe) durch die Analyse zu ermitteln.

Bei der Einwirkung von Natriumcarbonat in wässriger Lösung

<sup>1</sup> Vgl. die Umwandlung des Hyalomelans von MEINZEREICHEN mit 15 prozentiger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. LEMBERG, Z. d. d. G. G. (1883), 569, No. 5 a.

<sup>2</sup> Der Glühverlust ergibt immer kleinere Werte, wegen der Gegenwart von Eisenoxydul, welches beim Glühen sich höher oxydiert.

<sup>3</sup> Meist amorph, neben spärlichen doppelbrechenden Körnern.

<sup>4</sup> Z. d. d. d. G. G. (1877), 503. Anm. 2.

spaltet sich vom Hyalomelan der meiste Kalk, etwas Kieselsäure, dann auch etwas Kalium und wahrscheinlich auch Magnesium ab, gleichzeitig tritt Natron und Wasser ein.

Wäre die leichte Umwandelbarkeit eine ausnahmslos allen Gläsern zukommende Eigenschaft, so sollte man dieselben nur unter den jüngeren Gesteinen erwarten. Dennoch wurden Gläser auch in älteren Formationen, so in den Diabasen Connecticuts, Rio de Janeiro, Schwedens und Finnlands gefunden. Die Möglichkeit der Existenz widerstandsfähiger Gläser drängt sich von selbst auf, recht überzeugend sprechen außerdem folgende Versuche.

No. 6. Ein schwarzer, schwach glänzender, meist in drei nahe zu einander senkrechten Richtungen spaltbarer Wichtisit aus dem Kirchspiele Wichty in Finnland. Derselbe bildet einen 6 cm breiten Gang im Granit. Die Spaltungsflächen waren mit einem dünnen rostfarbigen Überzuge bekleidet. Eine Kontaktwirkung war zwischen dem Granit und dem Wichtisit nicht zu bemerken, nur sah die 0.5 mm breite, unmittelbar dem Wichtisit anliegende Granitschicht feinkörnig, wie zerquetscht aus. Die im Granite so häufigen Mikrokline waren in der Kontaktschicht nicht mehr zu erkennen. Die Temperatur des durchbrechenden Gesteins mußte jedenfalls nicht sehr hoch gewesen sein. Der Wichtisit war in seiner ganzen Breite gleichmäßig ausgebildet und liefs sich, trotz vieler Mühe, an keiner Stelle durchsichtig schleifen.

6 g desselben, mit 20 ccm Wasser 576 Stunden bei 210—235° erhitzt, blieben so gut wie unverändert. In Lösung sind nur Spuren Kalium und Kieselsäure gegangen. Der Wassergehalt betrug 2.47%. Die stattgefundene geringe Wasserabnahme erklärt sich vielleicht dadurch, daß der beigemengte Limonit bei dieser Temperatur sein Wasser abgibt.

5.2 g Wichtisit mit 25 ccm zweiprozentiger Natriumcarbonatlösung 336 Stunden bei 210—230° behandelt, blieben in Salzsäure unlöslich. Der Wassergehalt betrug 2.47 %. Nur spärlich haben sich weiße und farblose anisotrope Körner von 0.008—0.022 mm Durchmesser gebildet; einige derselben zeigten polygonale Umrisse und erinnerten an Analcim von der Kombination  $m \ 0 \ m, \infty \ 0 \ \infty$ . Daneben sah man wenige zu Garben und Büscheln (0.03—0.05 mm Durchmesser) vereinigte Nadeln.

Wichtisit, eine halbe Stunde im Kohlensäurestrom<sup>1</sup> weißgeglüht,

<sup>1</sup> Um die Oxydation von Eisenoxydul zu vermeiden.



rasch abgekühlt<sup>1</sup> und dann mit destilliertem Wasser 240 Stunden bei 225—235° behandelt, nahm 5.53 % Wasser auf.

	No. 6	No. 7
H <sub>2</sub> O	2.88	4.22
SiO <sub>2</sub>	50.24	50.92
TiO <sub>2</sub>	4.24	2.59
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.90	0.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.05	27.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
MnO	Spur	Spur
CaO	5.56	5.53
MgO	3.39	3.24
K <sub>2</sub> O	2.22	1.48
Na <sub>2</sub> O	3.51	4.35
	99.99	100.20

No. 7. Sordawalit von Sordawala in Finnland, schwarz, stark glasglänzend; derselbe war globulitisch entglast und mit lang gestreckten, bis 0.124 mm langen und 0.02 mm breiten, der Stromrichtung parallel laufenden Poren erfüllt — ein Beweis eines einst feurigflüssigen Zustandes. Diese Poren waren immer mit einem heller gefärbten Glase umrandet und meist mit einer weissen oder hellbraunen, unter gekreuzten Nikols schwarzes Kreuz zeigenden Substanz ausgefüllt. Eine Individualisierung der letzteren war jedoch nicht wahrnehmbar. Die Sordawalitschicht No. 123 war 14 mm stark und von einer Seite stellenweise mit dünnem Calciumcarbonatanfluge bedeckt, von der anderen grenzte dieselbe an eine 15 mm breite, dunkelgrüngraue, matte, fleckige, sphärolitisch entglaste Schicht, die von aussen mit Moos bewachsen war. Der Wassergehalt der letzteren betrug 6.89 %, im übrigen stimmte ihre Zusammensetzung mit No. 7 überein.

Der Sordawalit No. 7 mit destilliertem Wasser 240 Stunden bei 225—235° behandelt, änderte sich sehr wenig: sein Wassergehalt ist auf 5.24 % gestiegen, das einwirkende Wasser nahm eine nur äusserst schwach alkalische Reaktion an.

Also auch das schon zum Teil veränderte Diabasglas widersteht einer weiteren Hydratation sehr energisch.

<sup>1</sup> Dafs rasch gekühlte Gläser sich rascher hydratisieren, als langsam gekühlte, wurde schon von LEMBERG gezeigt. *Z. d. d. G. G.* (1883), 572, Nos. 17 und 17 a.

Die Widerstandsfähigkeit der natürlichen Gläser den chemischen Eingriffen gegenüber scheint weniger mit dem Grade ihrer Azidität und mit der Abkühlungsgeschwindigkeit, als mit der Thatsache, ob dieselben unter Druck oder ohne Druck erstarrt sind, zusammenzuhängen. Die Gläser der Tiefen- und der intrusiven Gesteine sind widerstandsfähiger als diejenigen der Ergufsgesteine, ganz ebenso, wie sich der in ersteren vorkommende Eläolith und Orthoklas beständiger als Nephelin und Sanidin der letzteren erwies.

Zum Schluß bitte ich meinen hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. J. LEMBERG, Direktor des Mineralogischen Instituts, welcher mich in das interessante Gebiet der Mineralchemie einführte und mich bei der Verfassung der vorliegenden Arbeit mit Rat und That aufs Zuvorkommenste unterstützte, meinen wärmsten und herzlichsten Dank entgegennehmen zu wollen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. C. SCHMIDT, Direktor des Chemischen Instituts, für die gütige Erlaubnis, die Mittel des letzteren in ausgiebigster Weise ausnützen zu dürfen, an dieser Stelle meinen tiefsten Dank auszusprechen.

*Mineralogisches Institut der k. Universität Dorpat.*



Mitteilung aus SCHMITTS Laboratorium zu Wiesbaden.

## Jodcyan und unterschwefligsaures Natron.

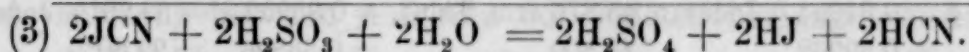
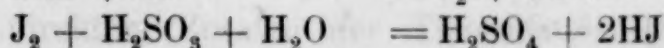
Von

C. MEINEKE.

### 1. Über das Verhalten von Jodcyan zu Jodkalium und und unterschwefligsaurem Natron in saurer Lösung.

E. VON MEYER<sup>1</sup> zeigte, daß sich zwar Jod und Cyanwasserstoffsäure bei einem Überschusse von letzterer unter vollständiger Bindung des freien Jodes in Jodcyan und Jodwasserstoffsäure umsetzen, daß aber bei fehlendem Überschusse an Cyanwasserstoffsäure die umgekehrte Reaktion im Sinne der Formel (1)  $\text{JCN} + \text{HJ} = 2\text{J} + \text{HCN}$  eintritt. Er zeigte ferner, daß durch direkte Einwirkung von schwefliger Säure auf Jodcyan, nach der Formel (2)  $\text{JCN} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HJ} + \text{HCN}$ ,<sup>2</sup> letzteres zu den Wasserstoffsäuren des Jodes und Cyanes unter Schwefelsäurebildung reduziert wird.

Beide Reaktionen gestatten eine maßanalytische Bestimmung des Jodcyans durch schweflige Säure, und zwar die Reaktion (1) durch direkte Messung des in seiner Gesamtheit ausgeschiedenen Jodes und die Reaktion (2) in den Phasen:



Für die Richtigkeit der Formel (1) hat E. VON MEYER den streng analytischen Beweis durch Anwendung bestimmter Jodcyanmengen nicht erbracht. Aus der Gesamtreaktion, welche in Formel (3) ihren Ausdruck findet, ist daher ohne Kontrolle durch Wage und Burette ein Schluß auf die Wechselwirkung zwischen Jodcyan und und unterschwefliger Säure um so weniger zulässig, als letztere Säure durch Halogene und ihre Verbindungen sowohl zu Schwefelsäure als zu Tetrathionsäure, schweflige Säure dagegen nur zu Schwefelsäure oxydiert werden kann.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen diene ein Jodcyan, welches aus käuflichem Präparate nach dem Trocknen

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* **36**, 292.

<sup>2</sup> Vergl. STRECKER in *Ann. Chem. Phys.* **148**, 95.

desselben über Schwefelsäure durch Sublimieren bei möglichst niedriger Temperatur frei von verunreinigendem Quecksilberjodid dargestellt war. Die schneeweissen, äusserst zarten und filzartig mit einander verwachsenen Krystallnadelchen wurden in tarierte, weithalsige Wägegläser abgestreift, in diesen gewogen, und mit Wasser in tarierte Kolben mit eingeschliffenen Stopfen übergespült. Nach Bestimmung des Gewichtes der Lösung wurden abgewogene Mengen von ihr, welche 0.3 bis 0.4 g Jodcyan enthielten, mit reichlich 1 g Jodkalium und 1 ccm Salzsäure 1.12 spez. Gew. versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Thiosulfatlösung, deren Wirkungswert durch abgewogene Jodlösungen bekannten Gehaltes festgestellt war, bestimmt.

In dieser Weise wurden die folgenden 2 Versuchsreihen ausgeführt.

#### Versuch 1.

Titerstellung: Die Lösung von 3.0308 g Jod wog 259.348 g. Davon gebrauchten:

51.374 g = 0.60037 g Jod	48.865 ccm Thios. : 1 ccm Thios. = 12.285 mg Jod
51.353 „ = 0.60011 „ „	48.845 „ „ : 1 „ „ = 12.286 „ „
51.356 „ = 0.60016 „ „	48.857 „ „ : 1 „ „ = 12.284 „ „

Mittel : 1 ccm Thios. = 12.285 mg Jod

entsprechend, wenn die Formel (1) richtig ist, 7.401 mg Jodcyan.

Analyse: Die Lösung von 3.4233 g Jodcyan wog 253.595 g. Davon gebrauchten:

25.205 g = 0.34024 g Jodcyan	45.876 ccm Thios. = 0.33952 g = 99.79% Jodcyan
25.159 „ = 0.39962 „ „	45.800 „ „ = 0.33896 „ = 99.80% „
25.198 „ = 0.34014 „ „	45.865 „ „ = 0.33944 „ = 99.79% „

#### Versuch 2.

Titerstellung: Die Lösung von 3.0642 g Jod wog 255.921 g. Davon gebrauchten:

51.170 g = 0.61267 g Jod	45.678 ccm Thios. : 1 ccm Thios. = 13.421 mg Jod
51.162 „ = 0.61257 „ „	45.653 „ „ : 1 „ „ = 13.415 „ „
51.179 „ = 0.61277 „ „	45.685 „ „ : 1 „ „ = 13.413 „ „

Mittel : 1 ccm Thios. = 13.413 mg Jod

entsprechend 8.081 mg Jodcyan.

Analyse: Die Lösung von 3.9982 g Jodcyan wog 501.916 g. Davon gebrauchten:

50.236 g = 0.40013 g Jodcyan	49.419 ccm Thios. = 0.39935 g = 99.80% Jodcyan
50.240 „ = 0.40016 „ „	49.417 „ „ = 0.39934 „ = 99.77% „



In allen Fällen gaben die titrierten Lösungen nur sehr geringe Reaktion auf Schwefelsäure, und erst nach längerem Stehen. Ebenso verhielten sich die titrierten Lösungen des reinen Jodes. Das Auftreten der Schwefelsäure war demnach einer Verunreinigung des unterschwefligsauren Natrons zuzuschreiben. Beide Analysen beweisen die Richtigkeit der Formel (1). Der kleine Minderbefund, welcher immerhin größer ist, als sonst der Fehler der jodometrischen Bestimmungen zu sein pflegt, kann durch Hygroskopizität und Flüchtigkeit des Jodcyans veranlaßt sein.

### Versuch 3

hatte den Zweck, die Reaktion zwischen einer genügend sauren Lösung von Jodcyan und unterschwefligsaurem Natron ohne Zusatz von Jodkalium festzustellen.

Titerstellung: Die Lösung von 3.0007 g Jod wog 255.846 g. Davon gebrauchten:

51.300 g = 0.60147 g Jod 49.491 ccm Thios. : 1 ccm Thios. = 12.153 mg Jod

51.302 „ = 0.60149 „ „ 49.491 „ „ : 1 „ „ = 12.153 „ „

1 ccm Thiosulfat war also = 7.323 mg Jodcyan.

Zum Versuche wurde eine unbestimmte Jodcyanlösung, in welcher der Jodcyangehalt nach Zusatz von Jodkalium bestimmt wurde, angewandt:

25.145 g Lösung gebr. 40.322 ccm Thios. : 100 g d. Lösg. enth. 1.1743 g Jodcyan

25.146 „ „ „ 40.312 „ „ : 100 „ „ „ „ 1.1743 „ „

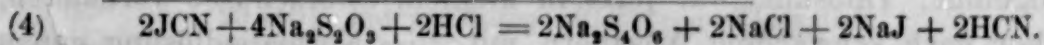
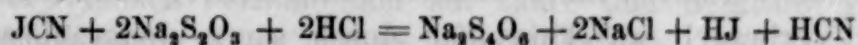
Bei direktem Zusatze der Thiosulfatlösung zu dem sauren Jodcyanlösung bis zum Aufhören der Jodausscheidung erforderten:

25.140 g Lösung 40.291 ccm Thios. : entspr. in 100 g Lösung 1.1736 g Jodcyan

25.131 g „ 40.296 „ „ „ „ 100 g „ 1.1741 g „

Auch bei diesen Versuchen reagierten die titrierten Lösungen des Jodcyans nicht stärker auf Schwefelsäure als die des Jodes.

Die direkte Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron auf saure Jodcyanlösung ergibt demnach als Oxydationsprodukt des ersteren nur Tetrathiosulfat und erfolgt analog der Formel (3) in den Phasen:



## 2. Über das Verhalten von Jodcyan zu Jodkalium und unterschweifligsaurem Natron in neutraler Lösung.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Jodcyan Jodkalium, so tritt sofort eine schwache Gelbfärbung ein. Sie rührt, wie die Stärkereaktion zeigt, von freiem Jod her. Ein oder wenige Tropfen von unterschweifligsaurem Natron genügen, um die Lösung augenblicklich zu entfärben. Bald aber tritt von neuem Jodausscheidung ein, welche, auf Zusatz von unterschweifligsaurem Natron wieder verschwindet. Diese Erscheinung wiederholt sich lange Zeit hindurch immer wieder, bis sie schliesslich auch nach langem Stehen doch ausbleibt und auch auf Zusatz von Salzsäure eine erneute Jodausscheidung nicht mehr stattfindet. Es wird also auch in neutraler Lösung Jodcyan durch unterschweifligsaures Natron vollständig reduziert. Die Reaktion verläuft aber anders wie nach Formel (4), denn die Lösung giebt jetzt mit Chlorbaryum reichliche Sulfatfällung. Es müssen daher Jodcyan und Thiosulfat bei der neutralen Titration in anderen Verhältnissen in Wechselwirkung treten als bei der sauren. Einige Vorversuche gaben hierüber Aufschluss. So verbrauchten gleiche Volumen von Jodcyanlösungen

1. mit Salzsäure	25.99—26.02 ccm	Thiosulfat
ohne Säure	21.60—21.58—21.69 ccm	"
2. mit Salzsäure	51.62	" "
ohne Säure	43.05—42.93	" "

Das Verhältnis des Verbrauches an Thiosulfat in saurer Lösung zu dem in neutraler war also

$$\text{bei 1} = 100 : 83.15 = 6 : 4.98$$

$$\text{„ 2} = 100 : 83.27 = 6 : 4.99.$$

Die angegebene Art dieser Titrierung in neutraler Lösung ermüdete nicht nur durch die lange Zeitdauer, sondern gab auch keinen genügend sicheren Anhalt für Beendigung der Reaktion. Bei vielen Versuchen kam es vor, daß bei abgeschlossen erachteter Reaktion auf Zusatz von Salzsäure doch noch Jod ausgeschieden wurde. Das folgende Verfahren führte schneller und sicherer zum Ziele: nachdem der Verbrauch an Thiosulfat durch saure Jodcyanlösung bestimmt war, wurde der neutralen Lösung etwa 84% dieser Menge hinzugefügt; Thiosulfat war jetzt in kleinem Überschusse vorhanden, welcher nach schwachem Ansäuern mit  $\frac{1}{100}$  Normaljodlösung genau zurückgemessen werden konnte.



#### Versuch 4.

Zur Verwendung kam die Jodcyanlösung von Versuch 2, von welcher 501.916 g 3.9982 g Jodcyan enthielten und von welcher in saurer Lösung 100.476 g 98.836 ccm Thiosulfat, 100 g also 98.367 ccm Thiosulfat mit einem Titer von 1 ccm = 8.081 mg Jodcyan gebraucht hatten. Die Versuche wurden unter Zusatz von Jodkalium ausgeführt. Von der Jodlösung war 1 ccm mit 0.90 ccm Thiosulfat gleichwertig. Es gebrauchten:

50.242 g Jodcyanlg.	41.340 ccm Thios.	weniger 1.8 ccm Jodlg.	= 41.187 ccm Thios.
50.251 g „	41.290 „ „	1.2 „ „	= 41.183 „ „
100.493 g Jodcyanlösung			82.370 ccm Thios.
100 g „			81.966 „ „

Es verhalten sich aber  $98.367:81.966 = 100:83.31 = 6:4.99$ .

#### Versuch 5.

Auch bei dieser Versuchsreihe wurde Jodkalium angewandt. Von einer unbestimmten Jodcyanlösung gebrauchten:  
bei saurer Titration

25.222 g	51.550 ccm	Thiosulfat
25.227 g	51.570 „	„
18.987 g	38.875 „	„
33.753 g	69.005 „	„
100 g	204.479 ccm	Thiosulfat,

dagegen bei neutraler Titration, für welche das Verhältnis: 10 ccm Jodlösung 0.94 ccm Thiosulfat festgestellt war:

25.230 g	43.000 ccm	Thiosulfat	weniger 0.90 Jodlösung	= 42.915 ccm	Thiosulfat
25.232 g	43.000 „	„	0.60 „	= 42.988 „	„
32.690 g	56.000 „	„	1.95 „	= 55.623 „	„
30.303 g	51.810 „	„	2.60 „	= 51.566 „	„
100 g				170.154 ccm	Thiosulfat

Es verhält sich aber  $204.479:170.154 = 100:83.21 = 6:4.99$ .

#### Versuch 6.

Dieser Versuch bezieht sich auf saure und neutrale Titration einer Jodcyanlösung ohne Zusatz von Jodkalium. Es gebrauchten bei saurer Titration:

25.140 g	Jodcyanlösung	40.291 ccm	Thiosulfat
25.131 g	„	40.296 „	„
100 g		160.305 ccm	Thiosulfat.

Dagegen bei neutraler Titration:

25.130 g Jodcyanlsg.	34 ccm Thios.	weniger 4.70 ccm Jodlsg.	= 33.577 ccm Thios.
25.132 g „	34 „ „	5.20 „ „	= 33.532 „ „
100 g Jodcyanlösung			133.520 ccm Thios.

Es ist aber  $160.305:133.520 = 100:83.29 = 6:4.99$ .

Alle diese Versuche ergaben mit grosser Übereinstimmung, dass 3 Moleküle Jodcyan bei saurer Titration mit 6 Molekülen, bei neutraler dagegen nur mit 5 Molekülen Thiosulfat in Wechselwirkung treten.

Nach neutraler Titration des Jodcyans giebt die Lösung, mag sie jetzt angesäuert werden oder nicht, mit Chlorbaryum einen starken Niederschlag. Die Fällung darf nur bei gewöhnlicher Temperatur geschehen, um einem Zerfalle des Tetrathionates vorzubeugen. TOPF<sup>1</sup> giebt an, dass zur Bestimmung von Schwefelsäure neben Tetrathionsäure die Lösung neutral oder schwach alkalisch sein müsse. Diese Angabe widerstreitet der bekannten Eigenschaft der Tetrathionsäure, dass sie als Hydrat grössere Beständigkeit als in Salzen starker Basen besitzt,<sup>2</sup> und auch meinen eigenen Beobachtungen, nach welchen eine neutrale, mit Chlorbaryum versetzte Lösung von tetrathionsaurem Natron viel schneller schwefelsauren Baryt abscheidet als bei gleichzeitigem Zusatze von Salzsäure. Das bei unserer Abscheidung der Schwefelsäure ohne Erwärmen erhaltene Baryumsulfat setzt sich, entgegen der sonstigen Erfahrung, sehr schnell ab und kann nach kurzem Stehen filtriert und ausgewaschen werden, ohne dass eine Trübung des Filtrates oder der Waschwasser zu befürchten ist.

### Versuch 7.

2.0029 g käufliches Jodcyan wurden in 250 ccm Wasser gelöst; davon gebrauchten 50 ccm bei saurer Titration 51.62 ccm Thiosulfatlösung, von welcher 1 ccm = 12.454 mg Jod = 7.505 mg Jodcyan war. Die 50 ccm Jodcyanlösung enthielten also 0.3874 g Jodcyan, und das käufliche Präparat 96.71 % Jodcyan.

Neutral titriert, gebrauchten 50 ccm der Jodcyanlösung:

1. 43.05 ccm Thiosulfat und gaben 0.1993 g  $\text{BaSO}_4 = 0.0684 \text{ g SO}_3$
2. 42.93 „ „ „ „ 0.1985 g  $\text{BaSO}_4 = 0.0682 \text{ g SO}_3$

Bei 1 ist das Molekül-Verhältnis  $\text{JCy} : \text{SO}_3 = 2.606 : 0.857 = 3 : 0.984$

„ 2 „ „ „ „  $\text{JCy} : \text{SO}_3 = 2.606 : 0.851 = 3 : 0.981$

<sup>1</sup> FRESSENIUS, Zeitschr. f. an. Chem. **26**, (1887), 166.

<sup>2</sup> GRAHAM-OTTO (MICHAELIS) 5. Aufl. 1, 760.



### Versuch 8.

Von dem zu vorigem Versuche verwandten Präparate wurden 10g = 9.671g Jodcyan durch die berechnete Menge von unterschwefligsaurem Natron reduziert und mit Chlorbaryum gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mehrere Monate im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und wog in diesem Zustande 5.0175g. Beim Glühen von 1.0867g im offenen Tiegel machte sich ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure bemerklich; die geglühte Substanz wog 1.0719g. Die Gewichtsabnahme betrug demnach 1.36%. Von dem geglühten und gepulverten Niederschlage wurden 1.0247g mit Natriumcarbonat geschmolzen; aus der Lösung der Schmelze wurden 1.0283g BaSO<sub>4</sub> und aus dem Rückstande 1.0100g BaSO<sub>4</sub> erhalten. In der geglühten Substanz wurden also Baryum und Schwefel annähernd im Verhältnisse des schwefelsauren Barytes bestimmt. Es wurde ferner 1.1750g der getrockneten Substanz mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat geschmolzen; die Lösung ergab 1.1806g, der Rückstand freilich nur 1.1418g BaSO<sub>4</sub>. Trotz des Minderbefundes bei der Bestimmung des Barytgehaltes in beiden Niederschlägen, welcher durch Löslichkeit des kohlen-sauren Barytes, vielleicht auch durch eine wenig auffällige Trübung des wässerigen Filtrates der Schmelze verursacht worden ist, lassen die mitgetheilten Resultate nur den Schluss zu, daß der untersuchte Niederschlag etwas anderes als schwefelsaurer Baryt nicht sein konnte. Für die Berechnung des Molekülverhältnisses zwischen Jodcyan und Schwefelsäure ist die geglühte Substanz zu berücksichtigen, deren Menge nach Maßgabe des Glührückstandes = 4.9492g, entsprechend 1.6965g SO<sub>2</sub> war. Da 9.671g reines Jodcyan angewandt waren, ist das Verhältniß von JCy:SO<sub>2</sub> = 6.341:2.128 = 3:0.993.

### Versuch 9.

Angewandt wurden die bei Versuch 4 bezeichneten Lösungen: 100g der Jodcyanlösung enthielten 0.7949g JCy. Nach neutraler Titration ergaben:

50.242g Lösung = 0.3994g JCy 0.1969g BaSO<sub>4</sub>: JCy: SO<sub>2</sub> = 3:0.9699

50.251g „ = 0.3995g JCy 0.1972g BaSO<sub>4</sub>: JCy: SO<sub>2</sub> = 3:0.9712

### Versuch 10.

Angewandt wurde die Jodcyanlösung von den Versuchsreihen 3 und 6; 100g derselben enthielten 1.1743g Jodcyan. Nach neutraler Titration ergaben:

25.130 g Lösung = 0.2951 g JCy 0.1441 g BaSO<sub>4</sub>: JCy: SO<sub>3</sub> = 3 : 0.9606

25.132 g „ = 0.2951 g JCy 0.1449 g BaSO<sub>4</sub>: JCy: SO<sub>3</sub> = 3 : 0.9654

Das Resultat der Versuche 7—10 ist demnach, daß bei der Wechselwirkung zwischen Jodcyan und Thiosulfat bei fehlender freier Säure auf 3 Moleküle Jodcyan 1 Molekül Schwefelsäure entsteht.

Bemerkenswert ist noch, daß trotz partieller Oxydation der unterschwefligen Säure zu Schwefelsäure die titrierte Jodcyanlösung vollkommen neutral, weder auf blaues oder rotes Lackmuspapier, weder auf Methylorange noch auf Phenolphthalein reagiert. Dieses Verhalten ist leicht erklärlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß auch die Cyanwasserstoffsäure neutral reagiert, während die Alkali-cyanide alkalische Reaktion zeigen.<sup>1</sup>

Die einfachen Beziehungen zwischen Jodcyan, Thiosulfat und Sulfat, welche die vorstehenden Untersuchungen ergeben haben, genügen nicht, um die Jodcyan-Thiosulfat-Reaktion zu erklären. Die Entstehung der Schwefelsäure könnte wohl einer Nebenreaktion zwischen Alkali-Cyanid und Tetrathionat zugeschrieben werden. Letzteres wird, wie vielfache Versuche ergeben haben, durch ersteres in Sulfat und Thiosulfat gespalten, ohne Bildung von Sulfit oder Sulfür, wenigstens in dem Falle, daß auf 1 Molekül Tetrathionat nicht mehr als 4 Moleküle Cyanid kommen. Die alkalische Reaktion des Cyanides verschwindet vollständig, aber ohne daß saure Reaktion auf die Entstehung freier Schwefelsäure neben Cyanwasserstoffsäure hindeutet. Und gerade hierin liegt eine Schwierigkeit einer Einfügung dieser Phase in die Hauptreaktion. Da sich außerdem bei verschiedenen Versuchen nicht gleichwertige Zahlen ergeben haben, halte ich mit einer Erörterung der Nebenreaktion noch zurück.

Einen Abschluß hat die Arbeit trotzdem, und zwar dadurch gefunden, daß sie die Grundlage für die Bestimmung des Jodcyans im Jod bietet; sie ist somit vorläufig nur als ein Beitrag zur Prüfung dieses Präparates anzusehen.

<sup>1</sup> Letztere ist so scharf, daß sie sich im Verein mit einer Cyanbestimmung zur Untersuchung des Cyankalium wohl eignet. Als Beispiel diene Folgendes:

3.25 g eines käuflichen, etwas feuchten Cyankaliums wurden in 500 ccm Wasser gelöst; die Lösung war also  $\frac{1}{10}$  normal. Davon gebrauchten 50 ccm 48.89 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalsalzsäure mit Indikation durch Methylorange und andere 50 ccm 48.70 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung nach VOLHARD.



Mitteilung aus SCHMITTS Laboratorium zu Wiesbaden.

## Die qualitative Prüfung des Jodes auf Cyan.

Von

C. MEINEKE.

Das „*Arzneibuch für das Deutsche Reich*“ schreibt die Ausführung der Prüfung des Jodes auf Cyan in der Weise vor, daß 5 g Jod, in 20 ccm Wasser verrieben, die filtrierte Lösung mit schwefliger Säure reduziert, nach Zusatz einer sehr geringen Menge oxydhaltigen Eisenvitriols und etwas Kalilauge erwärmt und nach dem Erkalten angesäuert werden soll: die Entstehung von Berlinerblau deutet auf einen Cyangehalt des Jodes. Es ist zu beachten, daß, wenn dieser sehr gering ist, die Reaktion erst nach längerem Abklären kenntlich wird.

Die neueste Auflage des Arzneibuches gestattet, die Reduktion durch unterschwefligsaures Natron vorzunehmen. TH. SALZER<sup>1</sup> bemängelt diese letztere Anordnung, da die Produkte der Reaktion nicht genügend bekannt seien. Wie sich aus den vorhergehenden Untersuchungen ergibt, ist die Anwendung des Thiosulfates ohne jedes Bedenken zulässig, wenn die Jodlösung schwach angesäuert worden war. Daß Tetrathionat die Berlinerblau-Reaktion in keiner Weise stört, habe ich durch Vergleich mit Reduktionen durch schwefligsaures Natron wiederholt zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Reaktion habe ich folgende Versuche ausgeführt:

Es wurden gesättigte wässrige Jodlösungen mit wechselnden Mengen von Jodcyanlösungen versetzt, so daß die Gesamtmengen der Flüssigkeiten 20 ccm betrugen. Nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure wurde durch Thiosulfat so weit reduziert, daß die Lösungen noch einen äußerst schwachen gelben Schimmer hatten; es war also sicher kein Thiosulfat vorhanden. Im weiteren wurde nach der oben angegebenen Vorschrift verfahren. Beobachtet wurde bei 6 mg Jodcyan: sehr starke Reaktion;

„ 4 „ „ : deutliche Reaktion;

„ 1.6 „ „ : Abscheidung von Berlinerblau zunächst nicht,  
nach mehrstündigem Abklären deutlich erkennbar;

„ 0.8 „ „ : keine Reaktion.

<sup>1</sup> *Pharmac. Ztg.* 36 (1891) 473.

Es scheint demnach die Empfindlichkeitsgrenze bei etwa 1.6 mg Jodcyan = 0.37 mg Cyan in 20 000 mg Wasser oder bei einer Verdünnung von 1 T. Jodcyan auf 12000 T. und von 1 T. Cyan auf 54 000 T. Wasser zu liegen.

Dieses Ergebnis stimmt mit der von LINK und MÖCKEL<sup>1</sup> gefundenen Empfindlichkeitsgrenze der Berlinerblau-Reaktion auf Blausäure 1 : 50000 recht gut überein.

Aus dem oben geschilderten Verhalten des Jodcyans zu unterschweifligsaurem Natron in neutraler Lösung<sup>2</sup> lassen sich nun zwei andere Verfahren zur Prüfung des Jodes auf Cyan ableiten, welche mit einer und derselben Jodlösung angeführt werden können und somit die Sicherheit einer gegenseitigen Kontrolle bieten.

Setzt man zu der neutralen, Jodcyan enthaltenden Jodlösung einige Milligramme Jodkalium<sup>3</sup> und sehr verdünnte, etwa  $\frac{1}{100}$  normale Thiosulfatlösung, bis die Gelbfärbung fast verschwunden ist, und alsdann klare Stärkelösung,<sup>4</sup> so erhält man eine Jodstärke-Reaktion, welche viel stärker ist, als der geringen Menge freien Jodes entspricht. Einige Übung und Erfahrung in jodometrischen Arbeiten läßt diesen Unterschied im Verhalten zwischen einer jodcyanhaltigen und einer davon freien Lösung deutlich erkennen. Weiter macht sich Jodcyan an der nach kurzer Zeit wieder erscheinenden Jodstärke-Reaktion, nachdem vorher vollständige Entfärbung eingetreten war, erkennbar. Die Jodstärke hat aber jetzt einen rötlichen Ton, während reine Jodlösung bei der geringen Menge des vorhandenen Jodkaliums rein blaue Farbenreaktion giebt. Diese Reihe von Beobachtungen bildet das eine Mittel zur Erkennung des Jodcyans.

Das andere Mittel beruht darauf, daß in der durch Thiosulfat reduzierten Lösung durch einen Tropfen verdünnter Chlorbaryumlösung ein Niederschlag, bzw. eine Trübung von schwefelsaurem Baryt entsteht, wenn Jodcyan vorhanden gewesen war. Die Trübung tritt um so unverkennbarer hervor, wenn man eine in gleicher Weise

<sup>1</sup> FRESSENIUS, *Zeitschr. anal. Chem.* 17 (1878) 456.

<sup>2</sup> Diese *Zeitschr.* 2, 149—153.

<sup>3</sup> Dieser Zusatz hat den Zweck, die Jodstärke-Reaktion empfindlicher zu machen. Den Grund dieser wohl noch nicht bekannten Wirkung des Jodkaliums zu erkennen, ist augenblicklich Gegenstand von noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen.

<sup>4</sup> Von einer 0.1prozentigen Lösung von Kartoffelstärke läßt sich nach mehrstündigem Absetzen eine ganz klar erscheinende Lösung abgießen.



behandelte Lösung von reinem Jode mit ihr vergleicht. Hatte sich auch eine solche getrübt, so liegt das an der Unreinheit des unterschweiflgsauren Natrons. Die Trübung ist so deutlich, dafs sie bei 0.8 mg Jodcyan in 20 ccm wässriger Jodlösung mit dem ersten Blicke von einem meiner Mitarbeiter erkannt wurde, welcher keine Ahnung hatte, zu welchem Zwecke ich seine Beobachtung in Anspruch nahm.

Dieser Versuch ergibt, dafs die neue Prüfungsmethode etwa die doppelte Empfindlichkeit der auf der Bildung von Berlinerblau beruhenden hat.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Am Schlusse meiner Abhandlung: „Jodcyan und unterschweiflgsaures Natron“ (*diese Zeitschr.* 2, 153) erwähnte ich, dafs Natrium-Tetrathionat durch Cyankalium eine teilweise Spaltung unter Bildung von Sulfat und Thiosulfat erfährt. Diese Reaktion dürfte zur Erkennung von Alkali-Cyaniden in neutralen Lösungen Benutzung finden können. Hierauf will ich aber vorläufig nur hindeuten.

Mitteilung aus SCHMITTS Laboratorium zu Wiesbaden.

## Quantitative Bestimmung des Cyans im Jode.

Von

C. MEINEKE.

Wenn die beiden Thatsachen:<sup>1</sup>

1. Dafs 3 Moleküle Jodcyan in genügend saurer Lösung durch 6 Moleküle, in neutraler Lösung dagegen durch 5 Moleküle Thiosulfat reduziert werden,
  2. dafs bei der Reduktion in neutraler Lösung auf 3 Moleküle Jodcyan 1 Molekül Schwefelsäure gebildet wird,
- noch bei starkem Vorwalten von Jod und dem zum Lösen desselben erforderlichen und bei der Reduktion sich bildenden Jodide Bestand haben, so ist durch dieselben eine volumetrische und eine gewichtsanalytische Bestimmung des Cyans im Jode gegeben.

Da fast ausnahmslos in einem Jode relativ nur sehr geringe Mengen Cyan vorkommen, habe ich bei den folgenden Versuchen ausschliesslich auf ein solches Verhältnis Rücksicht genommen.

### a) Volumetrische Bestimmung.

Es bedeuten:

T die Anzahl Milligramme Jod, welchen 1 ccm Thiosulfatlösung bei der Titerstellung äquivalent gefunden wurde,  
A die Anzahl ccm Thiosulfat, welche bei saurer Titration,  
A' die Anzahl ccm Thiosulfat, welche bei neutraler Titration des zu untersuchenden Jodes verbraucht wurden;  
es sei ferner das Molekulargewicht  $J_2 = 253.06$ , dasjenige  $CN = 25.97$ ,  
so ist die Anzahl der gefundenen Milligramme Cyan ausgedrückt durch die Formel  $\frac{6T(A-A')}{253.06} \cdot 25.97$  oder  $0.61338 T(A-A')$ .

### 1. Versuchsreihe.

Die Anordnung der Versuche war so getroffen, dafs aliquote Mengen von Jod und Jodcyan-Lösung, beide von bekanntem Gehalte und bestimmtem Gewichte, sauer und neutral titriert wurden, und

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 2, 151 und 153.



dafs mit den Resten nach weiterem Zusatze bestimmter Mengen Jodecyanlösung in gleicher Weise verfahren wurde. Benutzt wurde die in *Chemikerzeitung* **16** (1892), 791, von mir beschriebene Ring-Nonius-Burette.

Der Titer der Thiosulfatlösung war, wie folgt, bestimmt:

Die Lösung von 6.0582 g Jod wog 512.812 g. Davon gebrauchten:

51.240 g = 0.60596 g Jod 49.371 ccm Thios.: 1 ccm Thios. = 12.273 mg Jod

51.249 „ = 0.60606 „ „ 49.396 „ „ : 1 „ „ = 12.269 „ „

Mittel T = 12.271 mg Jod

und 0.61338 T = 7.526.

Von der Jodecyanlösung gebrauchten sauer titriert:

25.007 g 9.537 ccm Thios.: 1 g enthielt 2.820 mg Jodecyan = 0.48 mg Cyan

25.006 „ 9.507 „ „ : 1 g „ 2.811 „ „ = 0.48 „ „

a) 568.115 g Jodlösung enthielt 6.8500 g Jod

11.054 „ „ 0.03111 „ Jodecyan = 0.00529 g Cyan.

Gewicht der

Versuchslösung: 579.169 g.

Das angewandte Jod enthielt also 0.077% Cyan.

Von der Versuchslösung gebrauchten:

sauer titriert 52.686 g 51.152 ccm, also 579.169 g 562.293 ccm Thiosulf.

neutral „ 52.699 „ 51.102 „ „ 561.616 „ „

A — A' = 0.677 ccm Thiosulf.

Gefunden wurde 0.00509 g = 0.074% Cyan.

b) Der Rest der Lösung a wog 474.355 g und enthielt 5.6115 g Jod + 0.02547 g Jodecyan.

Hierzu kam Jodecyanlösung 7.280 g mit 0.02049 g Jodecyan. Die Versuchslösung 481.635 g enthielt 5.6115 g Jod + 0.04596 g Jodecyan = 0.00783 g Cyan.

Das angewandte Jod hatte 0.138% Cyan.

Von dieser Versuchslösung gebrauchten:

sauer titriert 52.568 g 50.520 ccm, also 481.635 g 462.871 ccm Thiosulf.

neutral „ 52.586 „ 50.412 „ „ 481.635 „ 461.723 „ „

„ „ 52.576 „ 50.402 „ „ 481.636 „ 461.719 „ „

Mittel der neutralen Titration 461.721 ccm Thiosulf.

A — A' = 1.150 „ „

Gefunden wurde 0.00865 g = 0.142% Cyan.

c) Der Rest der Versuchslösung b wog

303.945 g und enthielt 3.5411 g Jod und 0.0290 g Jodecyan

+ Jodecyanlösung 5.653 „ mit 0.0159 „ „

Versuchslösung 309.598 g enthielt 3.5411 g Jod 0.0449 g Jodecyan

= 0.00765 g Cyan.

Das angewandte Jod hatte 0.213 g Cyan.

Von der Versuchslösung gebrauchten:

sauer	titriert	52.329 g	49.921 ccm,	also	309.598 g	294.179 ccm	Thiosulf.
neutral	"	52.337 "	49.777 "	"	309.598 "	293.221 "	"
"	"	32.549 "	39.775 "	"	309.598 "	293.254 "	"

Mittel der neutralen Titration 293.254 ccm Thiosulf.

$$A - A' = 0.947 \text{ " "}$$

Gefunden wurde 0.00711 g = 0.198% Cyan.

d) Der Rest der Versuchslösung c wog 197.044 g und enthielt 2.2337 g Jod und 0.0286 g Jodcyan. Hierzu Jodcyanlösung 3.041 g mit 0.0085 g Jodcyan.

Die Versuchslösung 200.085 g enthielt 2.2537 g Jod und 0.03714 g Jodcyan = 0.00632 g Cyan.

Das angewandte Jod enthielt 0.275% Cyan.

Von dieser Versuchslösung gebrauchten:

sauer	titriert	48.854 g	45.564 ccm,	also	200.085 g	186.608 ccm	Thiosulfat
neutral	"	51.638 "	47.970 "	"	200.085 "	185.865 "	"

$$A - A' = 0.743 \text{ ccm "}$$

Gefunden wurde 0.00559 g = 0.244% Cyan.

Bei Beurteilung dieser Resultate ist nicht die ganze Differenz zwischen den angewandten und gefundenen Cyanmengen zu berücksichtigen, weil zu den einzelnen Versuchen nur aliquote Mengen der Gesamtflüssigkeit verwandt wurden. Diese waren nicht ganz gleich bei den sauren und neutralen Titrationen. Die Unterschiede sind jedoch so gering, daß die Heranziehung der Mittelzahlen das Bild nicht stört.

Es wurden

	angewandt	gefunden
bei a:	$5.29 \times 0.09 = 0.476 \text{ mg Cyan}$	$5.09 \times 0.09 = 0.458 = - 0.018 \text{ mg Cyan}$
" b:	$7.83 \times 0.10 = 0.783 \text{ " "}$	$8.65 \times 0.10 = 0.865 = + 0.082 \text{ " "}$
" c:	$7.65 \times 0.17 = 1.300 \text{ " "}$	$7.11 \times 0.17 = 1.208 = - 0.092 \text{ " "}$
" d:	$6.32 \times 0.25 = 1.580 \text{ " "}$	$5.59 \times 0.25 = 1.397 = - 0.193 \text{ " "}$

## 2. Versuchsreihe.

Die Genauigkeit der Bestimmung läßt sich bei Benutzung einer Meßburette durch Anwendung größerer Jodmengen nicht steigern, weil sowohl die Anwendung stärkerer Thiosulfatlösung als auch mehrfache Auffüllung der Burette den Ablesungsfehler nicht abschwächen können. Wohl aber bietet eine Wägeburette, etwa der Art, wie sie



von M. RIPPER<sup>1</sup> beschrieben ist, Aussicht auf erfolgreiche Anwendung. Mit diesem Apparate wurde die folgende Versuchsreihe ausgeführt.

Der Titer der Thiosulfatlösung wurde mit einzeln eingewogenen, größeren Jodmengen bestimmt:

2.5052 g Jod gebrauchten, neutral titriert, 53.770 g Thiosulfat.

1 g der letzteren war also = 46.590 mg Jod.

2.6072 g Jod gebrauchten nach Zusatz von 5 ccm zehntelnormaler Salzsäure 55.978 g Thiosulfat;

1 g derselben war also = 46.574 mg Jod.

Die Differenz zwischen den beiden Titerbestimmungen beträgt 0.034%. Es kann also ohne erheblichen Fehler das Mittel aus beiden Bestimmungen: 1 g Thiosulfat (T) = 46.582 mg Jod als richtiger Titer angenommen werden. Es ist also  $0.61338 T = 28.572$ .

Eine frisch bereitete Jodcyanlösung hatte bei doppelter Bestimmung den Gehalt von 1 g = 10.861 mg Jodcyan ergeben. Zum Ansäuern wurden je 5 ccm zehntelnormaler Salzsäure benutzt.

a) Abgewogen wurden 6.1510 g Jod und 3.487 g Jodcyanlösung mit 0.003787 g Jodcyan. Das angewandte Jod enthielt also 0.00643 g = 0.104% Cyan. Das Gesamtgewicht der Lösung war = 136.870 g. Davon gebrauchten:

sauer titriert	54.515 g	53.108 g	Thios.	: 136.870 g	Versuchslsg.	133.337 g	Thios.
neutral	"	54.520 "	53.022 "	"	136.870 g	"	133.106 "
							$A - A' = 0.231 g$

Gefunden wurde also 0.00660 g = 0.106% Cyan.

b) Angewandt 6.0817 g Jod und 2.119 g Jodcyanlösung mit 0.02301 g Jodcyan = 0.00392 Cyan; das Jod enthielt 0.064% Cyan. Das Gewicht der Gesamtlösung war = 135.102 g. Davon gebrauchten:

sauer titriert	54.668 g	52.748 g	Thiosulfat	: 135.102 g	= 130.356 g	Thiosulfat
neutral	"	54.670 "	52.685 "	"	135.102 "	= 130.195 "
						$A - A' = 0.161 g$ Thiosulfat.

Gefunden wurde 0.00460 g = 0.075% Cyan.

c) Angewandt 6.3764 g Jod und 1.500 g Jodcyanlösung = 0.01634 g Jodcyan = 0.00332 g Cyan. Das Jod enthielt 0.052% Cyan. Die Gesamtlösung wog 137.731 g. Davon gebrauchten:

sauer titriert	54.766 g	54.661 g	Thiosulfat	: 137.731 g	= 137.467 g	Thiosulfat
neutral	"	54.746 "	54.591 "	"	137.731 "	= 137.341 "
						$A - A' = 0.126 "$ Thiosulfat.

Gefunden wurde 0.00360 g = 0.056% Cyan.

<sup>1</sup> Chem.-Zt. 16, (1892), 793.

d) Angewandt 6.0772 g Jod und 1.045 g Jodcyanlösung = 0.01134 g Jodcyan = 0.00193 g Cyan. Das Jod enthielt 0.031% Cyan. Die Gesamtlösung wog 132.124 g. Davon gebrauchten:

sauer titriert	55.032 g	54.497 g	Thiosulfat : 132.124 g	=	130.836 g	Thiosulfat
neutral "	55.041 "	54.473 "	" " " 132.124 "	=	130.737 "	" "

A—A' = 0.079 g "

Gefunden wurde 0.00225 g = 0.037% Cyan.

Zur Beurteilung der Resultate sind wiederum die bei der vorhergehenden Versuchsreihe gemachten Bemerkungen zu berücksichtigen.

Es wurden angewandt gefunden

bei a :	$6.43 \times 0.39 = 2.507$ mg Cyan;	$6.60 \times 0.39 = 2.574 = + 0.067$ mg Cyan
" b :	$3.92 \times 0.40 = 1.568$ " "	; $4.60 \times 0.40 = 1.840 = + 0.272$ " "
" c :	$3.32 \times 0.39 = 1.294$ " "	; $3.60 \times 0.39 = 1.404 = + 0.110$ " "
" d :	$1.93 \times 0.41 = 0.791$ " "	; $2.25 \times 0.41 = 0.922 = + 0.131$ " "

Der in Prozenten ausdrückbare Fehler würde sich durch Steigerung der einzuwägenden Jodmenge noch einengen lassen. Man wird aber in diesem Falle an eine Grenze kommen, an welcher die Jodstärke-Reaktion durch ein Übermaß an Jodkalium abgeschwächt wird, und an welcher man gewöhnlich genötigt sein würde, statt ihrer die Schwefelkohlenstoff- oder Chloroform-Reaktion anzuwenden.

Schließlich muß ich der Möglichkeit noch einer Fehlerquelle gedenken, nämlich einer Jodausscheidung aus jodkaliumreicher Flüssigkeit durch Salzsäure. Die Titerstellung für die 2. Versuchsreihe ist ein Beispiel, welchem ich noch viele andere zur Seite stellen könnte, daß diese Gefahr bei geringer Acidität der Lösung und bei möglichster abgekürzter Dauer der Säurewirkung ausgeschlossen erscheint. Die Anwendung der in dieser Richtung weit energischeren Schwefelsäure würde sich jedoch mit der beschriebenen Methode nicht vertragen.

#### b) Gewichtsanalytische Bestimmung.

Die Bestimmung des Cyans aus der Menge Baryumsulfat, welche sich aus der ohne Säurezusatz durch Thiosulfat reduzierten Jodkaliumlösung fällen läßt, kann vor der maßanalytischen Bestimmung den Vorzug der ungehinderten Anwendung sehr großer Jodmengen haben. Es würde ihr ferner die große Differenz in den Molekulargewichten des Baryumsulfates (= 232.72) und des Cyans (= 25.97), nach welcher, da  $1\text{BaSO}_4 = 3\text{Cy}$  ist, 1 Tl. Baryumsulfat 0.3348 Tl. Cyan entspricht, zu gute kommen. Dem gegenüber stehen die folgenden Nachteile:



Die Baryumsulfatfällung giebt um so schwankendere Resultate, je reicher die zu fällende Sulfatlösung an Salzen ist. Keinenfalls darf versäumt werden, den geglühten schwefelsauren Baryt sorgfältig zu reinigen, ehe er gewogen wird.

Der andere Übelstand liegt in der Verunreinigung des im Handel erhältlichen unterschwefligsauren Natrons durch Sulfate. Auch wenn die Lösung des Salzes durch Chlorbaryum direkt nicht gefällt wird, ist dadurch der Beweis des Freiseins von Sulfat nicht geliefert. R. FRESSENIUS<sup>1</sup> hat erst kürzlich gezeigt, daß das Baryumsulfat in unterschwefligsaurem Natron löslich ist. Nach der Oxydation durch Jod zu Tetrathionat läßt sich die Schwefelsäure untrüglich nachweisen. Nach dieser Prüfungsmethode habe ich bis jetzt noch kein unterschwefligsaures Natron sulfatfrei gefunden. Die Cyanbestimmung durch Baryumsulfatwägung bedingt also die Ausführung eines blinden Versuches mit einem cyanfreien Jode und Berücksichtigung des bei ihm erhaltenen Baryumsulfates.

Zu den folgenden Versuchen diente eine Jodlösung, von welcher 1 g 0.971 mg Jodcyan = 0.165 mg Cyan enthielt.

a) Blinder Versuch. 5 g Jod wurden 2 mal mit Thiosulfat so weit reduziert, daß die Lösung soeben noch schwach gelb gefärbt war. Die Fällung mit Chlorbaryum ergab 0.0303 und 0.0232 g, im Mittel 0.0267 g Baryumsulfat, welche also in Abgang zu bringen sind.

b) Angewandt 5 g Jod + 99.143 g Jodcyanlösung mit 0.01635 g Cyan; das angewandte Jod enthielt also 0.320% Cyan. Die Lösung wurde mit einem kleinen Überschuße von Thiosulfat reduziert und diese durch Jodlösung entfernt. Erhalten wurden 0.0795 g weniger 0.0267 g = 0.0528 g Baryumsulfat = 0.01767 g, entspr. 0.346% Cyan.

c) Angewandt 5 g Jod + 60.064 g Jodcyanlösung mit 0.00991 g Cyan. Das angewandte Jod hatte 0.196% Cyan. Erhalten wurden 0.0583 g weniger 0.0267 g = 0.0316 g Baryumsulfat = 0.01058 g, entspr. 0.209% Cyan.

d) Angewandt 5 g Jod + 30.011 g Jodcyanlösung mit 0.00495 g Cyan. Das angewandte Jod hatte 0.098% Cyan. Erhalten wurden 0.0429 g weniger 0.0267 g = 0.0162 g Baryumsulfat = 0.00542 g, entspr. 0.107% Cyan.

---

<sup>1</sup> Zeitschr. anal. Chem. 30, (1891), 459.

e) Angewandt 5 g Jod + 10 g Jodcyanlösung mit 0.00165 g Cyan. Das angewandte Jod hatte 0.033% Cyan. Erhalten wurden 0.0337 g weniger 0.0267 g = 0.0070 g Baryumsulfat = 0.00234 g, entspr. 0.046% Cyan.

Gefunden wurden also bei b: + 1.32 mg Cyan

„ c: + 0.67 „ „

„ d: + 0.47 „ „

„ e: + 0.69 „ „

Der Vergleich der Differenzen zwischen angewandtem und gefundenem Jod bei den maßanalytischen und bei den gewichtsanalytischen Versuchen beweist, daß die letzteren hinsichtlich der Genauigkeit und der Sicherheit der Beurteilung erheblich hinter den ersteren zurückbleiben, daß aber auch die gewichtsanalytische Methode der Cyanbestimmung brauchbare Resultate giebt.



## Studien über Roussins Salz.

Von

L. MARCHLEWSKI und J. SACHS.

Im Jahre 1858 stellte ROUSSIN durch die Wechselwirkung von salpetrigsaurem Kalium, Ferrosulfat und Ammoniumsulfid eine Verbindung dar, welche später häufig Gegenstand von Untersuchungen war, deren Natur aber dennoch nicht vollkommen aufgeklärt ist. Neben ROUSSIN, welcher diese eigentümliche Verbindung mit dem Namen „Binitrosulfure de fer“ taufte, waren es PORCZINSKI, ROSENBERG, DEMEL und PAWEL, welche mit der Erforschung derselben beschäftigt waren. In manchen Punkten stimmen die Beobachtungen aller erwähnten Forscher überein, in sehr vielen aber differieren sie ganz außerordentlich. Die Untersuchungen PAWELS machten es wahrscheinlich, daß die erwähnten Differenzen auf die Verschiedenheit der Darstellungsmethoden der betreffenden Autoren zurückzuführen seien, und von der Richtigkeit dieser Vermutung kann man sich übrigens leicht überzeugen, wenn man die wichtigen und interessanten Abhandlungen PAWELS liest, denn sie beweisen, daß selbst der in diesem Falle kritisierende Forscher ebenfalls zu Resultaten gelangte, die keineswegs übereinstimmend genannt werden können. L. ROUSSIN<sup>1</sup> bemerkte, daß, wenn man Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd tropfenweise und unter stetem Umrühren zu einer Mischung der Lösungen von Schwefelammonium mit salpetrigsaurem Kali zusetzt und zum Kochen erhitzt, sich der zuerst entstandene Niederschlag fast vollständig auflöst; die Flüssigkeit ist, nachdem sie während einiger Minuten im Sieden erhalten und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert worden ist, intensiv gefärbt und scheidet beim Erkalten Krystalle ab. ROUSSIN giebt dem Körper die Formel  $\text{Fe}_3\text{S}_5(\text{NO}_2)_2\text{H}$ .

L. ROUSSIN<sup>2</sup> empfiehlt, zur Darstellung derselben Verbindung, 210 g trockenes salpetrigsaures Kalium und 150 g Schwefelnatrium in 2 l Wasser zu lösen, hierzu in kleinen Portionen und unter stetem Umrühren eine Lösung von 350 g krystallisiertem Eisenvitriol in der

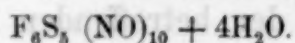
<sup>1</sup> *Ann. chim. phys.* [3], 52, 285.

<sup>2</sup> *Bull. soc. chim. séance* du 24. Févr. 1860.

gleichen Menge ausgekochtem Wasser zu setzen, die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen, heiß zu filtrieren und die beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidenden Krystalle durch Umkrystallisieren zu reinigen.

ROSENBERG<sup>1</sup> vermischt in einem Kolben von 1500 ccm Inhalt 115 ccm einer 46.6 %igen Lösung von  $\text{KNO}_3$  mit 400 ccm Zweifachschwefelammonium (dargestellt durch Sättigung von Ammoniakwasser von 0.97 spez. Gew. mit Schwefelwasserstoff, Versetzen mit der gleichen Menge desselben Ammoniakwassers und dann mit Schwefel bis zur dunkelgelben Farbe), läßt 700 ccm Eisenvitriollösung (10% krystallisiertes Salz haltend) in dünnem Strahl und bei stetigem Umrühren zufließen, kocht 2 Stunden, erkaltet, filtriert und wäscht die Masse mit kaltem Wasser aus. Der Rückstand, welcher die Verbindung enthält, wird mit 2 Vol. kochendem Wasser behandelt und die Flüssigkeit vom Schwefel abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die durch Lösen in heißem Alkohol zu reinigen sind.

ROSENBERG gab dem so erhaltenen Körper die Formel



Später (1879) stellte ROSENBERG die Formel  $\text{Fe}_8\text{S}_9(\text{NO})_{18}\text{K}_8 + 19\text{H}_2\text{O}$  für einen Körper, der mit Kaliumsulfid anstatt mit Ammoniumsulfid dargestellt war.

PORCZINSKI<sup>2</sup> sättigte eine Eisenoxydulsalzlösung mit Stickoxyd, versetzte sie dann mit Schwefelnatrium bis zur neutralen Reaktion, erwärmte das Gemisch auf 100°, filtrierte und dampfte die Flüssigkeit langsam ab. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden dann aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Für seinen Körper giebt PORCZINSKI die Formel  $\text{Fe}_3\text{S}_3(\text{NO})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  an.

PAWEL endlich arbeitete nach zwei Vorschriften; die erste<sup>3</sup> lautet: In einer heißen Lösung von 80 g etwa 50%  $\text{KNO}_3$  in ungefähr 600 ccm Wasser wird eine Lösung von 40 g Natriumsulfid in 300 ccm Wasser zugesetzt und darauf eine Lösung von 70 g Eisenvitriol in 300 ccm eingetragen.

Der so erhaltene Körper wurde einer Anzahl von Reinigungsoperationen<sup>4</sup> unterworfen und erhielt der Analyse zufolge die Formel

<sup>1</sup> *Acta Universitatis Lundrensis*, 1865.

<sup>2</sup> *Ann. chem. Pharm.* **125**, 302.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1879), 1950.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1879), 1408.



$\text{Fe}_7\text{S}_5(\text{NO})_{12}\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . PAWEL betrachtet die Verbindung als ein Salz einer Eisen, Schwefel und Stickoxyd enthaltenden Säure und konnte auch eine Reihe von anderen Salzen darstellen, so das Na, Ba-, Ca-, Fe-,  $\text{NH}_4$ - etc. Salz. Die Analysen derselben führten alle zu der Formel  $\text{Fe}_7\text{S}_5(\text{NO})_{12}\text{R}'_2$ .<sup>1</sup>

Im Jahre 1882 publizierte dann PAWEL eine weitere Abhandlung,<sup>2</sup> in welcher zur Darstellung des ROUSSINSCHEN Salzes eine andere Vorschrift verwandt wurde, nämlich: zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 35 g salpetrigsaurem Natrium in 400 ccm Wasser wird eine Lösung von 400 ccm aus 44 g Ätzkali dargestelltem einfach Schwefelkalium hinzugefügt, abermals zum beginnenden Kochen erwärmt und darauf die mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von 15 g Eisenvitriol in 1200 ccm Wasser in dünnem Strahle und unter stetem Schütteln zufließen gelassen, worauf die Mischung ins heisse Wasserbad gesetzt und möglichst oft während einer halben Stunde geschüttelt wird.

Der hier gewonnene Körper bekam jetzt die Formel  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ . Durch Analogieschlüsse wurden dann die Formeln für die anderen Salze aufgestellt.

Wie ersichtlich, sind die von den verschiedenen Forschern erhaltenen Resultate äusserst abweichend. Der besseren Übersicht wegen teilen wir die Analysen der verschiedenen Autoren nebeneinander mit.

	ROUSSIN	PORCZYŃSKY	ROSENBERG <sup>3</sup>	PAWEL	PAWEL
Fe	37.00%	39.90%	38.70%	38.28%	37.92%
S	35.20%	21.04%	18.52%	15.43%	16.42%
N	12.32%	13.39%	16.17%	16.48%	16.53%
K	—	—	—	7.51%	6.60%
H <sub>2</sub> O	3.96%	8.22%	7.56%	3.85%	3.06%

Dieser Thatsachenbestand machte es wünschenswert, das Studium des ROUSSINSCHEN Salzes wieder aufzunehmen. An und für sich bietet diese Körperklasse großes Interesse, welches noch besonders dadurch gesteigert wird, daß diese Verbindungen in naher Beziehung zu den Nitroprussiden zu stehen scheinen.

PAWEL hatte in seiner ersten Abhandlung schon Vermutungen über die Ursache der großen Abweichungen in den Resultaten

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. (1879), 1951.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. (1882), 2602.

<sup>3</sup> Dem Körper  $\text{Fe}_6\text{S}_5(\text{NO})_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$  entsprechend.

seiner und seiner Vorgänger geäußert. Uns schien es wichtig, dieselben an Hand direkter Experimente zu prüfen, denn die Aufstellung neuer Formeln für eine Verbindung ohne eine vollkommen sichere Widerlegung anderer scheint uns die Streitfrage definitiv nicht zu erledigen. Andererseits war es für uns wichtig, zu erfahren, ob die zuletzt mitgeteilte Zusammensetzung des ROUSSINSCHEN Salzes, welche von PAWEL angegeben war, wirklich einem absolut einheitlichen Körper entspricht, um so eine sichere Grundlage für spätere Studien über die Konstitution dieser merkwürdigen Verbindung zu gewinnen.

Die nach PAWELS zweiter Vorschrift gewonnene Substanz wurde dreimal aus auf 70° erhitztem Wasser umkrystallisiert; jedesmal nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Kalilauge. Sodann einmal aus Äther und dann über Schwefelsäure trocknen gelassen.

Die sorgfältig ausgeführte Analyse der Substanz ergab Werte, welche genau mit der Formel  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K}$  übereinstimmen.

Die Bestimmung des Eisens geschah in der Weise, daß man die Substanz in einer bedeckten Porzellanschale mit Königswasser zersetzte, einigemal mit Salzsäure eindampfte und nun den Rückstand in verdünnter Salzsäure löste, auf etwa 80° erhitzte und mit einem kleinen Überschuß von Ammoniak fällte. Das Eisenoxyd wurde dann auf bekannte Art zum Wägen gebracht.

Die Bestimmung des Schwefels geschah nach der von LUNGE zur Schwefelbestimmung in Pyriten ausgearbeiteten Methode.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach der Methode von DUMAS durch Verbrennung mit Bleichromat.

Kalium schließlicb kam als Sulfat zur Wägung.

Wir erhielten:

	Ber.	Gef.	(M. u. S.)	Gef. (PAWEL)
Fe	38.13	38.29	38.30	37.92
S	16.37	16.54	16.58	16.42
N	16.72	16.70	—	16.53
K	6.66	6.54	6.30	6.60
H <sub>2</sub> O	3.06	—	—	3.06

Nachdem die Analyse des Körpers ausgeführt war, wurde derselbe noch zweimaligen Krystallisationen aus warmem Wasser unterworfen und wieder eine Eisen- und eine Schwefelbestimmung vorgenommen; erhalten wurde

38.27% Fe und 16.42% S.

Daraus ist ersichtlich, daß der nach PAWELS zweiter Vorschrift gewonnene Körper wirklich durch keine Reinigungsoperationen weiter



verändert wird, mithin ein einheitlicher Körper ist. Wir nennen denselben mit MICHAELIS<sup>1</sup> seiner Zusammensetzung wegen eisenheptanitrososulfosaures Kalium. Nun mußte untersucht werden, woher die Abweichungen in den Resultaten der älteren Forscher herkommen, es mußte, mit anderen Worten, untersucht werden, ob die Körper von ROUSSIN, PORCZINSKI, ROSENBERG und PAWEL identisch sind, d. h. mehr oder minder verunreinigte Produkte des eisenheptanitrososulfosauren Kaliums sind, oder ob sie verschiedene chemische Individuen darstellen. Wir stellten uns erst den Körper nach der Methode von ROUSSIN dar unter der Annahme, daß das von diesem Gelehrten angewandte Nitrat 50% ig war; das Alkalisulfid war  $\text{Na}_2\text{S}$ . Vermutlich stellte der so gewonnene Körper ein Gemisch von verschiedenen Salzen der Heptanitrososulfosäure dar, und es war vor allem geboten, die verschiedenen, substituierenden Metalle durch ein einziges zu ersetzen. Zu diesem Zwecke unterwarfen wir den dargestellten Körper einer sechsmaligen Krystallisation aus Wasser und stellten schließlic die Thalliumverbindung dar, welche äußerst schwer löslich ist, indem wir zu der Lösung des vorhin erhaltenen Körpers eine Lösung von Thalliumsulfat zusetzten. Das Thalliumsalz wurde dann in auf 100° erwärmtem Wasser gelöst und zweimal umkrystallisiert. Da dieses Salz längere Zeit erhitzt werden muß, bis es sich löst, wobei es eine nicht unwesentliche Zersetzung erleidet, krystallisierten wir es möglichst rasch aus Alkohol im Vacuum aus. Die so gewonnene Verbindung erschien genügend rein zur Analyse.

Die schwach salzsaure Lösung wurde zunächst mit Zink behandelt, das metallische Thallium in Schwefelsäure gelöst, diese Lösung neutralisiert und das Thallium mit Jodkalium abgeschieden. Im Filtrate vom metallischen Thallium wurde dann das Eisen durch Titration mittelst Kaliumpermanganat nach vorheriger Reduktion mit Wasserstoff in statu nascendi bestimmt. Wir erhielten Werte, welche sehr gut mit der Formel  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{Tl} + \text{H}_2\text{O}$  zusammenfallen:

	Ber.	Gef.
Fe	29.78	29.65
Tl	27.10	26.88

Daraus ist ersichtlich, daß in der That das von ROUSSIN erhaltene Salz kein reiner Körper war, und daß derselbe, nachdem

<sup>1</sup> GRAHAM-OTTOS *Lehrbuch der anorg. Chem.*, 4, 1.

er Reinigungsoperationen unterworfen war, die Zusammensetzung eines eisenheptanitrososulfosauren Salzes besitzt.

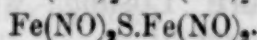
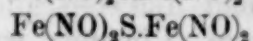
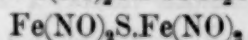
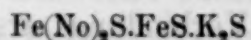
Nun gingen wir zur Untersuchung des nach ROSENBERGS Methode dargestellten Salzes über, welches wahrscheinlich ein Gemisch von Ammonium, Kalium und Eisensalz war. Wir behandelten das ausgeschiedene Produkt mit Kalilauge, wobei letztere tropfenweise zu einer erwärmten wässerigen Lösung zugesetzt wurde, und zwar so lange, bis kein Ammoniakgeruch mehr auftrat. Sodann wurde filtriert, zweimal umkrystallisiert und wiederum das Thalliumsalz, wie vorhin beschrieben, dargestellt und analysiert. Eine Eisen- und Thallium-Bestimmung ergab:

29.59% Eisen

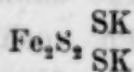
27.23% Thallium.

Damit wäre es erwiesen, daß die von ROUSSIN und ROSENBERG dargestellten Verbindungen wirklich Derivate des eisenheptanitrososulfosauren Kaliums sind, nur stellten sie keine einheitlichen Körper dar. Zweifelsohne wird es sich ebenso mit dem von PORCZINSKI dargestellten Salz verhalten.

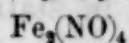
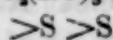
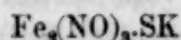
Was schließlich die Konstitution der besprochenen Verbindung anbelangt, so besitzen wir bis jetzt zwei Vorschläge von PAWEL und MICHAELIS; ersterer vermeidet Vorstellungen im Sinne der heutigen Strukturtheorie und giebt dem ROUSSINSchen Salz unter Voraussetzung eines doppelten Molekulargewichtes folgende Formel:



MICHAELIS<sup>1</sup> hingegen leitet das eisenheptanitrososulfosaure Kalium vom Schwefeleisenkalium ab:



Schwefeleisenkalium



eisenheptanitrososulfosaures Kalium.

Zur Entscheidung der Frage nach der Gröfse der Molekel unseres Körpers führten wir zwei Bestimmungen nach der RAOULTSchen Methode im BECKMANNschen Siedeapparat aus. Als Lösungsmittel diente Äther.<sup>2</sup> Wir erhielten folgende Werte:

<sup>1</sup> GRAHAM-OTTOS *Lehrb. der anorg. Chem.* 4, 1, 728. 5. Aufl.

<sup>2</sup> Die Zersetzung der Substanz im Äther ist hier der verhältnismäßig kurzen Versuchsdauer wegen nicht zu befürchten.



g Äther G	g Sulfat g	Siedepunkt des Äthers t	Siedepunkt der Lösung t <sub>1</sub>	Erhöhung des Siedep. t <sub>1</sub> —t
58.6	0.1826	1.580	1.592	0.012
56.3	0.3519	1.740	1.762	0.022

Daraus ergibt sich nach der Formel

$$m = 100k \frac{g}{G(t_1 - t)}$$

das Molekulargewicht berechnet

1) 545.3

2) 596.6

Mittel 570.9

Die Formel  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{k}$  entspricht dem Werte 573.

Dieses Resultat wünschen wir durch Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege mit Zuhilfenahme der elektrischen Leitungsfähigkeit wässriger Lösungen zu erhärten. Weitere Versuche sollen die Zersetzungsweise des eisenheptanitroso-sulfosauren Kalium zum Gegenstand haben.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

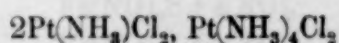
## Über eine neue Reihe von basischen Platinverbindungen.

Von

Professor ALFONSO COSSA.<sup>1</sup>

In einer umfangreichen, im Jahre 1890 veröffentlichten Abhandlung<sup>2</sup> über ein neues Isomere des grünen MAGNUSSchen Salzes habe ich gezeigt, daß man Verbindungen darstellen kann, die sich von einer neuen ammoniakalischen Platinbase (dem Platososemiamin) ableiten lassen, und welche nur ein Molekül Ammoniak enthalten. Später<sup>3</sup> reichte ich bei der Accademia dei Lincei in Rom eine vorläufige Mitteilung über Versuche ein, welche angestellt wurden, um Verbindungen von Platinbasen des Pyridins und Äthylamins, welche Homologe des neuen Isomeren des grünen MAGNUSSchen Salzes wären und doch die Chloride des Platososemipyridins und Platososemiäthylamins enthielten, herzustellen. Zweck der folgenden Mitteilung ist, die hauptsächlichsten Resultate dieser Untersuchungen kurz zur Kenntnis zu bringen.

Beschränkt man sich darauf, nur diejenige von den Verbindungen des Platososemiamins ins Auge zu fassen, welche mit dem grünen MAGNUSSchen Salze isomer ist, und die auf Grund ihrer Eigenschaften durch die Formel



veranschaulicht werden kann, so erhellt, daß, wenn man in dieser Verbindung die Gruppen  $(\text{NH}_3)$  und  $(\text{NH}_3)_4$  austauscht und die entsprechenden Pyridin- und Äthylamingruppen substituiert, man theoretisch die Möglichkeit der Existenz der in der folgenden kleinen Tabelle aufgeführten neun homologen Verbindungen einräumen muß. Ich habe in derselben der Kürze halber die Zeichen *a*, *p* und *ae* angewendet, welche bezw. ein Molekül Ammoniak, Pyridin und Äthylamin darstellen sollen:

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von E. BAMBERGER.

<sup>2</sup> *Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino*, [2], 41. — *Ber. deutsch. chem. Gesellsch.*, 23, 2503. — *Bull. soc. chim.* [3], 4, 827. — *Gazzetta chimica italiana*, 20, (1890), 725.

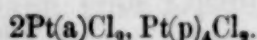
<sup>3</sup> *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei*, [4], 7, (1891).



- I.  $2\text{Pt(a)Cl}_2, \text{Pt(a)}_4\text{Cl}_2$
- II.  $2\text{Pt(a)Cl}_2, \text{Pt(p)}_4\text{Cl}_2$
- III.  $2\text{Pt(a)Cl}_2, \text{Pt(ae)}_4\text{Cl}_2$
- IV.  $2\text{Pt(p)Cl}_2, \text{Pt(a)}_4\text{Cl}_2$
- V.  $2\text{Pt(p)Cl}_2, \text{Pt(p)}_4\text{Cl}_2$
- VI.  $2\text{Pt(p)Cl}_2, \text{Pt(ae)}_4\text{Cl}_2$
- VII.  $2\text{Pt(ae)Cl}_2, \text{Pt(a)}_4\text{Cl}_2$
- VIII.  $2\text{Pt(ae)Cl}_2, \text{Pt(p)}_4\text{Cl}_2$
- IX.  $2\text{Pt(ae)Cl}_2, \text{Pt(ae)}_4\text{Cl}_2$

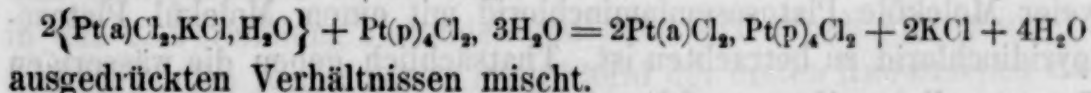
Die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, daß tatsächlich diese neun Verbindungen existenzfähig sind. Ich übergehe die Beschreibung der ersten, welche schon sehr ausführlich in meiner Abhandlung über das neue Isomere des grünen MAGNUSschen Salzes besprochen ist. Die neunte Verbindung werde ich ebenfalls nicht besprechen, da ich sie bis jetzt noch nicht krystallisiert erhalten konnte. Auch gedenke ich nicht, noch weitere Versuche zu machen, um sie in so reinem Zustande zu erhalten, daß sie sich zur Analyse eignet, denn ich glaube, daß die Eigenschaften, welche wir bei den übrigen acht Verbindungen vorfinden, zur Genüge die Richtigkeit meiner Anschauung beweisen.

## II. Verbindung.



Platososemiaminchlorid-Platosodipyridinchlorid.

Am einfachsten wird diese Verbindung dadurch hergestellt, daß man wässrige Lösungen einerseits des Doppelchlorides von Platososemiamin und Kalium, andererseits von Platosodipyridinchlorid nach den durch die Gleichung:



Die neue Verbindung fällt sofort in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers aus. Bei Anwendung von 3 g des Doppelchlorides des Platososemiamins und Kaliums und 2.33 g des Platosodipyridinchlorids wurden 4 g der neuen Verbindung erhalten, also fast die theoretische Menge, welche 4.5 g betragen würde. — Der krystallinische Niederschlag, fast unlöslich in der Kälte, löst sich mit bemerkenswerter Leichtigkeit in kochendem Wasser, aus welchem sich gut ausgebildete Krystalle abscheiden. Die Form derselben wurde von Dr. ALFONSO STELLA untersucht, der mir folgende Resultate mitteilte:

„Krystallsystem: asymmetrisch.

Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ .

Winkel	beob.
$(010) : (001)$	$51^{\circ} 20'$
$(001) : (100)$	$111^{\circ} 18'$
$(100) : (010)$	$88^{\circ} 18'$

Es wurden außerdem an einem einzigen Krystall noch zwei Formen beobachtet  $\{0\bar{1}1\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ , deren Messung nicht genau genug ausfiel, um zur Berechnung der Axenverhältnisse verwendet zu werden. — Es wurde gemessen:  $(010) : (0\bar{1}1) = 63^{\circ} 28'$ ;  $(0\bar{1}1) : (\bar{1}11) = \text{ca. } 25^{\circ}$ . — Die Krystalle sind tafelartig nach  $\{100\}$  und sind nach der  $c$ -Axe verlängert. Auf  $\{100\}$  halbieren die Auslöschungsrichtungen approximativ den Winkel der  $b$ - und  $c$ -Axe. Auf  $\{100\}$  ist ein ziemlich starker Pleochroismus zu beobachten, mit grünlich-gelber Farbe, wenn der Hauptschnitt den spitzen Winkel  $b-c$  halbiert, und orange-gelber Farbe senkrecht zu dieser Richtung.“

Die Analyse dieser Krystalle ergab für Platin und Chlor die folgenden Resultate, welche sehr gut mit denjenigen übereinstimmen, die auf Grund der für sie gewählten chemischen Formel berechnet wurden.

Es wurden nämlich in 100 Teilen gefunden:

		Theorie
Platin	50.68	50.92
Chlor	18.52	18.54.

Ganz abgesehen von dem Urteil, das man aus der angegebenen Darstellungsmethode gewinnt, setzen es die chemischen Eigenschaften der Verbindung ganz außer Zweifel, daß sie als die Vereinigung zweier Moleküle Platososemiaminchlorid mit einem Molekül Platosodipyridinchlorid zu betrachten ist. Thatsächlich geben die wässerigen Lösungen dieses Körpers folgende Reaktionen:

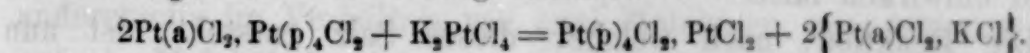
a) Behandelt man sie mit einer Lösung einer äquivalenten Menge Kaliumplatinchlorür,<sup>1</sup> so entsteht ein rötlich-weißer Niederschlag, welcher die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Platosodipyridinplatinchlorürs zeigt. Wird die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit genügend eingeeengt, so scheiden sich trimetrische Prismen von orange-gelber Farbe aus, welche die charakteristischen

<sup>1</sup> Die Molekulargewichte der Verbindungen:  $2\text{Pt(a)}\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pt(p)}_4\text{Cl}_2$  und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  sind bew. 1114.52 und 413.98.

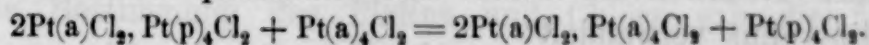


Eigenschaften des Doppelchlorids von Platososemiamin und Kalium mit einem Molekül Krystallwasser zeigen.<sup>1</sup>

Die Reaktion verläuft einfach, da sich keine Nebenprodukte bilden und die Menge des Platosodipyridinplatinchlorürs, welche dabei entsteht, entspricht, natürlich innerhalb der Grenzen von Genauigkeit, welche sich bei solchen Bestimmungen erreichen läßt, der in folgender Formel ausgedrückten:



b) Behandelt man mit einer äquivalenten Menge Platosodiaminchlorid (Chlorid der ersten REISETSchen Base), so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, der, wieder in kochendem Wasser gelöst, in dimetrischen Prismen krystallisiert; diese stimmen in Form und Zusammensetzung mit dem neuen Isomeren des grünen MAGNUSSchen Salzes, das ich früher untersuchte, überein. In der Lösung bleibt das Platosodipyridinchlorid unverändert zurück. Auch diese Reaktion ist quantitativ und verläuft nach der Gleichung:



c) Behandelt man die Lösung des Doppelchlorides von Platososemiamin und Platosodipyridin in der Wärme mit Ammoniak, und vertreibt man dann durch fortgesetztes Erwärmen den Überschuss an freiem Alkali, so beobachtet man, daß die Lösung vollständig farblos wird. Fügt man dann eine Lösung von Kaliumplatinchlorür hinzu, so fällt ein hellgrüner Niederschlag zu Boden, der bei mikroskopischer Untersuchung sich als ein krystallinisches Gemisch der beiden Chlorplatiniten, oder Platinchlorürverbindungen des Platosodiamins und Platosodipyridins erweist. Die Bildung des ersteren dieser beiden Platinchlorüre läßt sich aber nur dadurch erklären, daß man annimmt, es habe das Platososemiaminchlorid schon vorher in der 2. Verbindung bestanden und habe sich durch Absorption von drei Molekülen Ammoniak in das Chlorid der ersten REISETSchen Base verwandelt. Wegen ihrer Unlöslichkeit ist es nicht möglich, die beiden Chlorplatiniten zu trennen, um ihre resp. Mengen zu bestimmen.

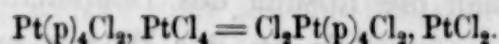
d) Wenn man eine Lösung der zweiten Verbindung mit einem Überschuss von Platinchloridchlorwasserstoffsäure, oder besser mit Natriumplatinchlorid versetzt, so erhält man einen voluminösen, amorphen Niederschlag von gelblich-weißer Farbe, der bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erwärmen sofort an Volumen

<sup>1</sup> Dr. ALFONSO SALLO, welcher diese Krystalle maß, fand folgendes Axenverhältnis:  $a : b : c = 1.300 : 1 : 0.8475$ .

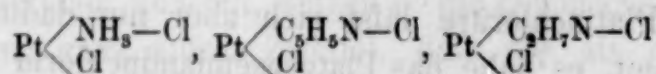
verliert, krystallinisch wird und eine ziegelrote Farbe annimmt. Dieser krystallinische Niederschlag besteht aus dem Chlorplatinit des Platinodipyridins ( $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{p})_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ ) und ist in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung identisch mit demjenigen, welchen man direkt dadurch erhalten kann, daß man einen Überschuss von Natriumplatinchlorid direkt auf eine Lösung von Platosodipyridinchlorid einwirken läßt.

Die Reaktion, nach welcher dieses Salz entsteht, ist nun dieselbe, wie die, welche ich Ende 1887 studierte, um zu erklären, wie sich unter analogen Verhältnissen das Chlorplatinit des Platindiamins bildet.<sup>1</sup>

Läßt man nämlich auf Platosodipyridinchlorid oder einen Körper, der dieses Salz enthält, einen Überschuss von Natriumplatinchlorid einwirken, so bildet sich zuerst das Chlorplatinat des Platosodipyridins, (ein gelblich-weißer, amorpher Niederschlag), der durch eine intermolekulare Reaktion sich in sein Isomeres, das Chlorplatinit des Platinodipyridins verwandelt:



e) Wenn die Lösung des Platososemiaminchlorids und Platosodipyridinchlorids in der Kälte mit einem Überschuss von Silbernitrat behandelt wird, so fallen kaum zwei Drittel des in dem Körper enthaltenen Chlors aus. Diese Thatsache, welche bei allen Verbindungen der in dieser Arbeit geschilderten Reihe wiederkehrt, läßt für die Chloride des Platososemiamins, -pyridins, -äthylamins die Strukturformeln



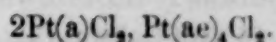
als wahrscheinlich erscheinen.

Aus denselben Ursachen, die ich schon in meiner Abhandlung: „Über das neue Isomere des grünen Magnusschen Salzes“ gelegentlich des Platososemiaminchlorids angab, waren die langen und mühsamen Versuche, welche ich zur Isolierung der Chloride des Platososemipyridins und Platososemiäthylamins in einem Zustande hinlänglicher Reinheit anstellte, resultatlos.

<sup>1</sup> Über die Eigenschaften einiger ammoniakalischer Verbindungen des Platins. *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino*, **22**, (1887).



### III. Verbindung.



#### Platososemiaminchlorid-Platosodiäthylaminchlorid.

Ich habe diese Verbindung dadurch hergestellt, daß ich heiße und konzentrierte Lösungen des Doppelchlorids von Platososemiamin und Kalium einerseits und des Platosodiäthylaminchlorids andererseits im Verhältnis von zwei Molekülen des ersteren Salzes auf ein Molekül des letzteren mischte. Das ausfallende Salz, durch wiederholte Krystallisation aus Wasser, in dem es äußerst leicht löslich ist, gereinigt, bildet trimetrische, wasserfreie, an der Luft unveränderliche Prismen. Diese Krystalle besitzen einen starken Pleochroismus, d. h. sie erscheinen gelb, wenn die am stärksten ausgebildete Fläche des Prismas parallel mit dem Hauptschnitt des Nicol steht, orange-rot dagegen, wenn sie in eine zur vorigen Stellung senkrechte Richtung gebracht wird.

Die Bestimmung des Platins und Chlors gab die folgenden Resultate, welche der Formel  $2\text{Pt(a)Cl}_2, \text{Pt(ae)}_4\text{Cl}_2$  entsprechen.

		Theorie
Platin	57.49	57.77
Chlor	20.90	21.03.

Diese Verbindung zeigte folgende Eigenschaften:

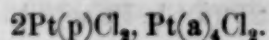
a) Gegen Kaliumplatinchlorür und Platosodiaminchlorid verhält sie sich analog der vorhergehenden Verbindung, indem sie nämlich Platosodiäthylaminplatinchlorür, bzw. das neue Isomere des grünen MAGNUSSchen Salzes entstehen läßt.

b) Mit Platosodipyridinchlorid giebt sie durch doppelte Umsetzung die zweite Verbindung, welche, wie oben erwähnt, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich ist.



c) Mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure, oder mit Natriumplatinchlorid entsteht das Chlorplatinit des Platinodiäthylamins. Dieses Chlorplatinit ( $\text{Cl}_2\text{Pt(ae)}_4\text{Cl}_2, \text{PtCl}_2$ ), bildet sich infolge von Reaktionen, analog denjenigen, durch welche die Chlorplatinites des Platinodiamins und Platinodipyridins entstehen; es ist nach allen seinen Eigenschaften identisch mit dem Salz, welches ich direkt dadurch herstellte, daß ich einen Überschufs von Natriumplatinchlorid auf Platosodiäthylaminchlorid wirken liefs. Es krystallisiert in hexagonalen Blättchen von dunkelgelber Farbe und ist in Wasser ziemlich löslich.

#### IV. Verbindung.

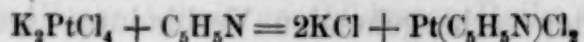


##### Platososemipyridinchlorid-Platosodiaminchlorid.

Es ist bekannt, daß, analog dem Verhalten gegen ammoniakalische Basen des Platins, das Platinchlorür, wenn es verschiedene Mengen von Pyridin und Äthylamin absorbiert, Verbindungen geben kann, welche zwei oder vier Moleküle der erwähnten Basen enthalten.<sup>1</sup> Man kann also theoretisch einräumen, daß, wenn man die Einwirkung der beiden Basen auf das Platinchlorür beschränkt, man Verbindungen erhalten muß, welche nur ein Molekül der Base enthalten; sie sind deshalb homolog mit dem Platososemiaminchlorid ( $\text{Pt(a)Cl}_2$ ), dessen Existenz von mir schon im neuen Isomeren des grünen MAGNUSschen Salzes nachgewiesen wurde. Der Versuch hat die Richtigkeit meiner Vermutung bestätigt, und ich bediene mich gerade der beschränkten Einwirkung des Pyridins und Äthylamins, um jene Endglieder der Reihe darzustellen, welche Gegenstand dieser Arbeit ist und welche die beiden Chloride  $\text{Pt(p)Cl}_2$  und  $\text{Pt(ae)Cl}_2$  enthalten.

Darstellung der Verbindung:  $2\text{Pt(p)Cl}_2, \text{Pt(a)}_4\text{Cl}_2$ .

Zu einer wässerigen Lösung von Kaliumplatinchlorür wurde eine äquivalente Menge Pyridin gefügt. (Auf 10g Kaliumplatinchlorür 1.9g reines Pyridin). Es tritt in diesem Falle keine glatte und einfache Reaktion ein, die der Formel



entspräche, sondern neben dem Semipyridinchlorid entsteht, und zwar in überwiegender Menge, Platososemidipyridinchlorid ( $\text{Pt(p)}_2\text{Cl}_2$ ), das sich infolge seiner Unlöslichkeit ausscheidet. Nachdem jede Spur von freiem Pyridin verschwunden war, (wozu bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 48 Stunden nötig sind), trennte ich vom Platososemidipyridin durch Filtrieren und fügte zur filtrierten Flüssigkeit, welche Semipyridinchlorid, Kaliumchlorid, unverändertes Kaliumplatinchlorür und wahrscheinlich auch die Chloride von Platosomonodipyridin und Platosodipyridin enthielt, einen Überschufs vom Chlorid der ersten REISETSchen Base. Es entsteht unlösliches grünes MAGNUSSches Salz, und aus der filtrierten und bei gelinder Wärme eingeeengten Lösung setzt sich in Krystallen die Verbindung  $2\text{Pt(p)Cl}_2, \text{Pt(a)}_4\text{Cl}_2$  in einer Menge ab, welche je nach

<sup>1</sup> Vgl. die schöne Abhandlung von JÖRGENSEN: „Zur Konstitution der Platinbasen.“ *Journ. f. prakt. Chemie*, **33** (Neue Reihe), 489.



der Konzentration der angewandten Kaliumplatinchlorürlösung und der Höhe der Temperatur, bei welcher man das Pyridin auf diese Lösung wirken liefs, variiert.

Bei den Versuchen, welche ich mit den genannten Mengen von Pyridin und Kaliumplatinchlorür, das in 300 ccm Wasser gelöst war, anstellte, betrug die Ausbeute der IV. Verbindung, wenn ich bei gewöhnlicher Temperatur operierte, durchschnittlich 1.7 g. Liefs ich hingegen das Pyridin bei etwa 90° einwirken, so betrug sie 2.6 g, eine Differenz, die sich ganz leicht erklärt, wenn man in Erwägung zieht, dafs bei gewöhnlicher Temperatur die Schnelligkeit der Reaktion eine sehr geringe ist, weil das noch freie Pyridin auf das Platososemipyridinchlorid ( $\text{Pt(p)Cl}_2$ ) einwirken und eine gröfsere Menge davon in Platososemidipyridinchlorid umwandeln kann, als wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. In letzterem Falle, wo die Einwirkung des Pyridins auf das Kaliumplatinchlorür eine viel raschere ist, mufs notwendigerweise eine gröfsere Quantität Platososemipyridin entstehen, dem kein weiteres Pyridin zur Absorption mehr zur Verfügung steht.

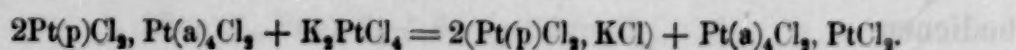
Das Platososemipyridinchlorid-Platosodiaminchlorid krystallisiert in dünnen, rhomboedriscen Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, weit mehr in kochendem.

Die Bestimmung des Prozentgehaltes an Platin und Chlor gab folgende Resultate:

	Theorie
Platin 57.19	57.11
Chlor 20.71	20.79.

Platososemipyridinchlorid-Kaliumchlorid. Es läfst sich beweisen, dafs die IV. Verbindung eigentlich zusammengesetzt ist aus zwei Molekülen Platososemipyridinchlorid, verbunden mit einem Molekül Platosodiaminchlorid, da man aus derselben das Salz  $\text{Pt(p)Cl}_2$ , KCl erhalten und dessen Eigenschaften studieren kann.

Zu einer heifsen Lösung von 7 g der Verbindung  $2\text{Pt(p)Cl}_2$ ,  $\text{Pt(a)}_4\text{Cl}_2$  fügte ich 2.8 g<sup>1</sup> Kaliumplatinchlorür. Es bildete sich grünes MAGNUSSches Salz im Gewicht von 3.8 g, eine Quantität, welche der auf Grund der folgenden Gleichung berechneten, nämlich 4.1 g, ziemlich nahe kommt:



<sup>1</sup> Die Molekulargewichte der Körper  $2\text{Pt(p)Cl}_2$ ,  $\text{Pt(a)}_4\text{Cl}_2$  und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  sind bezw. 1020.82 und 413.98.

Aus der vom grünen MAGNUSSchen Salz getrennten und über Schwefelsäure im Vacuum verdampften Lösung setzen sich orange-gelbe, regelmäßige Prismen ab. Die Analyse ergab, daß sie eine Verbindung darstellten, welche der Formel  $\text{Pt(p)Cl}_2 \cdot \text{KCl}$  entspricht.

	Versuch		Theorie
Platin	46.18	46.34	46.45
Chlor	25.32	25.47	25.60
Kalium	9.25	—	9.32

Die wässerige Lösung des Platososemipyridinchlorids-Kaliumchlorids giebt folgende Reaktionen:

a) Behandelt man mit Platosodiaminchlorid, so erfolgt Rückbildung der IV. Verbindung, welche ausfällt, und Kaliumchlorid bleibt in Lösung:



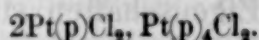
Bei einem Versuch brachte ich 1.714 g Platososemipyridinchlorid-Kaliumchlorid und 0.719 g Chlorid der ersten REISETschen Base zur Anwendung; die Ausbeute betrug 1.8 g der IV. Verbindung, was der nach obiger Gleichung berechneten Menge von 2.09 g<sup>1</sup> sehr nahe kommt.

b) Bei Behandlung mit überschüssigem Pyridin erhält man Platosodipyridinchlorid; dasselbe wird, als unlösliches Chlorplatinit durch Zusatz von Kaliumplatinchlorür ausgefällt, in einer Menge erhalten, welche derjenigen des in der Lösung enthaltenen Platososemipyridinchlorides entspricht.

c) Endlich entsteht bei Einwirkung einer äquivalenten Menge Platosodipyridins ein Niederschlag der V. Verbindung, die bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser vollständig unlöslich ist:



#### V. Verbindung.



#### Platososemipyridinchlorid-Platosodipyridinchlorid.

Man kann sich zur Darstellung dieser Verbindung, welche isomer ist mit Platosopyridinchlorid-Platososemidipyridinchlorid und mit dem Chlorplatinit des Platosodipyridins, zwei verschiedener Methoden bedienen.

<sup>1</sup> Die Molekulargewichte der Körper:  $\text{Pt(p)Cl}_2 \cdot \text{KCl}$  und  $\text{Pt(a)}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind bezw. 418.26 und 351.04.



a) Entweder fügt man zu einer Lösung von Platososemipyridinchlorid-Kaliumchlorid oder zu einer Lösung der IV. Verbindung Platosodipyridinchlorid; oder

b) man entzieht dem Platososemidipyridinchlorid die Hälfte des darin enthaltenen Pyridins. Dies erzielt man dadurch, daß man das Platososemidipyridinchlorid ( $\text{Pt(p)}_2\text{Cl}_2$ ) bei Gegenwart von Salzsäure, die mit ihrem sechsfachen Gewichte Wasser verdünnt ist, 8 Stunden lang im Wasserbad in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt. Aus der sauren, mit Platosodipyridinchlorid behandelten Lösung fällt die Verbindung  $2\text{Pt(p)Cl}_2$ ,  $\text{Pt(p)}_4\text{Cl}_2$  aus, die dann wiederholt mit Wasser und mit Alkohol gewaschen werden muß. Bei dieser zweiten Methode erhält man eine ziemlich dürftige Ausbeute, während bei der ersten nahezu die theoretische Menge erreicht werden kann.

Auf die eine oder andere Weise nun erhalten, bildet diese Verbindung winzig kleine, spitze, anisotrope Kryställchen von blafs-gelber Farbe, wegen deren Kleinheit es nicht möglich war, die Krystallform auch nur approximativ zu bestimmen.

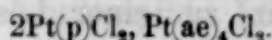
Die Bestimmung des Prozentgehaltes an Platin und Chlor gab folgende Resultate:

	a	b	Theorie
Platin	45.64	45.78	45.93
Chlor	17.05	16.84	16.73

Wenn diese V. Verbindung wirklich nach der von mir gegebenen Formel zusammengesetzt ist, so müßte ein Molekül bei Einwirkung von überschüssigem Pyridin sich in drei Moleküle Platosodipyridinchlorid auflösen, die dann infolge der Einwirkung des Kaliumplatinchlorürs die Entstehung einer gleichen Anzahl Moleküle vom Chlorplatin des Platosodipyridins veranlassen würde, einer Verbindung, die man ziemlich leicht sammeln und wiegen kann. Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt: thatsächlich erhielt ich nämlich aus 1 g der V. Verbindung, die ich auf obengenannte Weise behandelte, 1.8 g Chlorplatin des Platosodipyridins, also fast 2 g, gerade die Menge, die sich aus den folgenden beiden Gleichungen berechnet:

1.  $2\text{Pt(p)Cl}_2, \text{Pt(p)}_4\text{Cl}_2 + 6(\text{p}) = 3\text{Pt(p)}_4\text{Cl}_2$ .
2.  $3\text{Pt(p)}_4\text{Cl}_2 + 3\text{K}_2\text{PtCl}_6 = 3(\text{Pt(p)}_4\text{Cl}_2, \text{PtCl}_2) + 6\text{KCl}$ .

## VI. Verbindung.



### Platososemipyridinchlorid-Platosodiäthylaminchlorid.

Diese Verbindung stellte ich in der Weise her, daß ich zu einer kochenden Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 120 ccm Wasser 1.9 g reines Pyridin fügte. Ich liefs die Flüssigkeit sich langsam abkühlen, und nach etwa 2 Stunden, d. h. nachdem das Pyridin vollständig absorbiert war, trennte ich durch Filtrieren das gebildete Platososemidipyridinchlorid. In die filtrierte Flüssigkeit gofs ich einen Überschufs einer konzentrierten Lösung von Platosodiäthylamin; nachdem durch Filtration das Chlorplatin des Platosodiäthylamins abgesondert war, schieden sich aus der Lösung Krystalle von Platososemipyridinchlorid-Platosodiäthylaminchlorid im Gewichte von 2.7 g aus.

Dieses Salz krystallisiert in äufserst kleinen, in Häufchen gruppierten Prismen von dunkelgelber Farbe. Wenig löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, löst es sich in demselben sehr leicht in der Wärme.

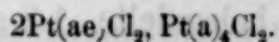
Die Bestimmung des Prozentgehaltes an Platin und Chlor gab folgende Resultate:

		Theorie
Platin	51.43	51.46
Chlor	18.66	18.72

Die wässrige Lösung dieses Salzes giebt folgende Reaktionen:

- Durch Platosodipyridinchlorid fällt die V. Verbindung aus, während Platosodiäthylaminchlorid in Lösung bleibt.
- Mit Kaliumplatinchlorür giebt es das Chlorplatin des Platosodiäthylamins, welches ausfällt, während Platososemipyridinchlorid-Kaliumchlorid in Lösung bleibt.

## VII. Verbindung.



### Platososemiäthylaminchlorid-Platosodiaminchlorid.

Darstellung: Zu einer auf ca. 90° erwärmten Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 150 ccm Wasser fügt man 9 ccm einer 33%igen wässrigen Lösung von Äthylamin. Es bildet sich sofort Platososemiäthylaminchlorid, das sich absetzt, gemischt mit einer schwarzen, amorphen Substanz, welche die anderen Produkte immer



begleitet, wenn man das Äthylamin auf Platinchlorür, oder Alkali-Platinchlorüre wirken läßt. Zu der filtrierten und mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung wird ein Überschufs des Chlorides der ersten REISETSchen Base gefügt. Die Flüssigkeit wird von dem grünen Niederschlag, vom Chlorplatinit des Platosodiamins, das eventuell sich bilden kann, getrennt, im Vacuum über Schwefelsäure konzentriert, und scheidet nun das Platososemiäthylaminchlorid ab, das unbedingt durch mehrmals wiederholtes Auflösen in Wasser und Konzentrieren im Vacuum gereinigt werden muß. Bei Anwendung der oben angegebenen Quantitäten Kaliumplatinchlorür und Äthylamin erhielt ich (Mittel von 3 Versuchen) ca. 2.5g dieser Verbindung.

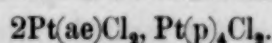
Das Salz krystallisiert in äußerst feinen, schiefen Prismen, die sich in Wasser leicht, nicht in Alkohol lösen.

Die Bestimmung des Prozentgehaltes an Platin und Chlor gab folgende Resultate:

	Theorie
Platin: 60.88	61.15
Chlor: 21.92	22.26

Mit Kaliumplatinchlorür giebt die Lösung dieser Verbindung grünes MAGNUSSches Salz und Platososemiäthylaminchlorid-Kaliumchlorid. Mit einem Überschufs an Äthylamin verwandelt es sich in eine Mischung der beiden Chloride von Platosodiäthylamin und Platosodiamin.

### VIII. Verbindung.



#### Platososemiäthylaminchlorid-Platosodipyridinchlorid.

Diese Verbindung läßt sich sehr leicht erhalten, wenn man seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser benutzt und Platosodipyridinchlorid zu einer konzentrierten Lösung der VII. Verbindung fügt.

Herr Dr. ALFONSO SELLA hatte die Freundlichkeit, die Krystallform dieses Salzes zu untersuchen, und teilte mir folgende Resultate mit:

„Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 1.478 : 1 : 4.542$$

Beobachtete Formen: {001}, {111}, {113}, {101}

Winkel	Beob.	Berechn.
(001) : (111)	79°40'	—
(101) : (111)	54°34'	—
(001) : (101)	71°31'	71°59'
(001) : (113)	61°22'	61°19'
(113) : (113)	93°28'	93°12'

Gelbe, undurchsichtige, leicht zerbrechliche Krystalle. Der Habitus ist tafelartig nach der Basis. Im allgemeinen besteht ein Krystall aus mehreren aufeinander nach der Basis gelagerten Individuen, welche keinen genauen Parallelismus zeigen.“

Die Ermittlung des Prozentgehaltes an Platin und Chlor ergab:

		Theorie
Platin:	48.27	48.55
Chlor:	17.75	17.67

In Übereinstimmung mit den im vorausgehenden beschriebenen Körpern giebt auch diese Verbindung bei Behandlung mit einem Überschufs von Äthylamin eine Mischung von gleichen Molekülen Platosodiäthylaminchlorid und Platosodipyridinchlorid. Läßt man Kaliumplatinchlorür einwirken, so entsteht eine Menge Chlorplatinit des Platosodipyridins, welche der Quantität des in der Verbindung enthaltenen Chlorides der Base entspricht. — Es ist mir bis jetzt nicht möglich gewesen, das Platososemiäthylaminchlorid-Kaliumchlorid in reinen Krystallen zu isolieren, weil die Lösung dieses Salzes sich äußerst leicht, auch bei gewöhnlicher Temperatur, verändert.

Ich glaube mich der Hoffnung hingeben zu dürfen, daß die Fachgenossen dieser meiner Arbeit einige Aufmerksamkeit schenken werden, nicht weil ich in derselben neue Verbindungen beschrieben habe, wohl aber deshalb, weil aus den Resultaten meiner Untersuchungen sich zwei Folgerungen ergeben, die mir von Wichtigkeit erscheinen:

1. Die mit dem Pyridin und Äthylamin angestellten Versuche beweisen indirekt, aber zweifellos, daß das Platin auch mit einem einzigen Molekül einer Base sich vereinigen kann und damit Verbindungen giebt, welche homolog sind den von mir studierten monoammoniakalischen Verbindungen des Platins.

2. Die Eigentümlichkeit, auf welche ich zuerst beim Chlorplatinat des Platosodiamins aufmerksam geworden bin, sich durch eine intermolekulare Umlagerung in das Chlorplatinit der entsprechenden Platinbase zu verwandeln:  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4 = \text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ , ist den Chlorplatinaten der Platosopyridin- und Äthylaminbasen gemein und nimmt dadurch den Charakter einer allgemeinen Reaktion an.

*Torino, Laboratorio Chimico della R. Scuola degli Ingegneri.*



# Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser.

Von

W. SPRING und M. LUCION.<sup>1</sup>

Mit einer Figur im Text.

## 1. Einleitung.

In der Natur kommt eine ziemlich große Anzahl von Mineralien: Oxyde, Silikate u. s. w. vor, welche ganz oder teilweise frei von Hydratwasser sind und aller Wahrscheinlichkeit nach ihre Entstehung den entsprechenden Hydratformen verdanken, die ihr Wasser im Laufe der Zeit abgegeben haben. Beispielsweise führen wir gewisse Varietäten von fasrigem Eisenglanz an, welche, nach allgemeiner Annahme, durch Wasserverlust aus fasrigem Hydrohämatit entstanden sind, ferner gewisse oolithische Eisenglanze, welche das Produkt der Entwässerung von Brauneisenerz darstellen, schließlich die in gewaltigen Massen auftretenden neptunischen Silikatgesteine, welche wasserfreie Eisenoxydverbindungen enthalten.

In Belgien sind die letzteren besonders häufig in primärem Terrain, wo sie — nach der Klassifikation von DUMONT — die BURNOTSche Schicht bilden. Man beobachtet dort ausgedehnte Lagen von eisenhaltigem Sandstein, dessen rot-violette, weinartige Färbung über die Entwässerung der färbenden Eisenoxydverbindung keinen Zweifel läßt; wäre dieselbe wasserhaltig, so würde ihre Farbe naturgemäß eher bräunlich-gelb sein und an die der verschiedenen bekannten Varietäten des Brauneisenerzes erinnern.

Man ist sich wohl darüber einig, daß die Eisenverbindungen dieser Gesteine im Anfange ebenfalls wasserhaltig waren, d. h. daß sie nicht von der im Wasser erfolgten Ablagerung von Gesteinteilen herrühren, welche durch irgend eine vulkanische Aktion ausgetrocknet wurden. Eine Thatsache, welche für diese Anschauung spricht, ist das konstante Vorkommen von grünen Steinpartien, welche ihre Farbe einer wasserhaltigen Eisenoxydulverbindung verdanken, deren Ursprung zweifellos derselbe ist, wie der des benachbarten roten Gesteins. Letzteres hat sich ebenso wie das grüne als Hydrat

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von RICH. JOS. MEYER.

abgelagert, hat aber in der Folge einen Teil seines Wassers eingebüßt.

Wie hat sich nun die Entwässerung dieser Mineralien vollzogen? Diese Frage ist, wie wir glauben, noch eine offene; wir machen es uns deshalb zur Aufgabe, einiges zu ihrer Lösung beizutragen.

Das einzige Mittel zur Entwässerung von Hydraten oder Silikaten, über welches man im Laboratorium verfügt, besteht in der Einwirkung mehr oder weniger hoher Temperaturen. Im allgemeinen ist es, um die vollständige Austreibung des Wassers aus Hydraten zu erzielen, erforderlich, dieselben mindestens nahe zur Rotglut zu erhitzen, was im besonderen für das Hydroxyd und die Hydrosilikate des Eisens gilt. Es besteht nun heutzutage kein Zweifel mehr darüber, daß unsere neptunischen Bodenschichten seit ihrer Bildung niemals derartig hohen Hitzegraden ausgesetzt gewesen sind — mit Ausnahme natürlich der relativ beschränkten Gebiete, welche möglicherweise der Schauplatz von Eruptionen von Gesteinen vulkanischen Ursprungs waren —, sondern daß die Temperaturen, welche im Laufe der Zeiten auf sie eingewirkt haben, nichts Außergewöhnliches bieten. Diese Ansicht findet eine Bestätigung in den That-sachen, welche uns das Studium der Fauna und Flora verflössener geologischer Perioden geliefert hat.

Man muß demnach notwendigerweise annehmen, daß die Entwässerung bei niedriger Temperatur, ja bei direkt feuchtem Zustande der Gesteinsmassen, vielleicht sogar mitten im Wasser vor sich gegangen ist. Allerdings berechtigt uns bisher nichts dazu, das Wasser an sich als wasserentziehendes Agens anzusehen; vielmehr erscheint das Gegenteil rationeller. Man denke an die Resultate der Forschungen über das Bestreben verschiedenartiger Körper, Gleichgewichtszustände unter sich herzustellen, und die Rolle, welche die Masse des einen von beiden bei diesen Erscheinungen spielt. Wohl aber darf man sich die Frage vorlegen, ob vielleicht wässerige Lösungen die dem reinen Wasser abgehende Fähigkeit besitzen, entwässernd zu wirken. Thatsächlich weiß man seit den Arbeiten von PFEFFER, VAN'T HOFF und anderen Forschern, daß ein gelöster Körper in seinem Lösungsmittel den Gesetzen des Gasdruckes in begrenzter Weise unterworfen ist. Wie ein Gas die Tendenz hat, den ihm angewiesenen Raum zu vergrößern, ebenso zeigt ein gelöster Körper das Bestreben, das Volum oder die Quantität der Flüssigkeit, in welcher er gelöst ist, zu vermehren. Bringt man ihn daher mit dem Lösungsmittel in Berührung und in dasselbe



hinein, so wird er eine Kraft äußern, welche den Messungen nach eine ganz beträchtliche ist. Die wässrige Lösung eines Körpers ist also ein wasseranziehendes System, eine bekannte Thatsache, der man sogar die Koagulation kolloidaler Lösungen zugeschrieben hat. Weniger klar dürfte man sich aber darüber sein, ob ein System dieser Art wie eine wasserentziehende Substanz, im chemischen Sinne des Wortes, zu wirken vermag, d. h. ob es im stande ist, Substanzen Wasser zu entziehen, welche dasselbe nur im potentiellen Zustande enthalten? Wenn dies der Fall ist, so wird man annehmen dürfen, daß analoge Vorgänge sich bei den chemischen Umwandlungen abgespielt haben, deren Resultat unsere Mineralien sind.

Unsere Untersuchungen beziehen sich nun hierauf, und es ist uns thatsächlich gelungen, den Einfluß gelöster Salze auf die Entwässerung zu konstatieren, jedoch wird der Vorgang durch verschiedene unvorhergesehene Faktoren, welche die Beziehung des osmotischen Druckes zum Entwässerungsvermögen einigermaßen verdunkeln, verwickelt.

## 2. Allgemeine Betrachtungen; Wahl des Kupferhydroxyds.

Um die im vorigen Kapitel aufgeworfene Frage experimentell zu entscheiden, müssen wir untersuchen, ob die Stabilität bestimmter Hydrate in wässrigen Lösungen geringer ist als in reinem Wasser und in welchem Maße dieselbe abnimmt. Wir haben unsere Untersuchungen, welche sehr weit ausgedehnt werden können, wenn man die Versuchssubstanzen variiert, mit dem Studium der Entwässerung des Kupferhydroxydes begonnen. Wir wählten gerade diesen Körper wegen seiner Unbeständigkeit; es ließen sich hier ausgeprägtere Erscheinungen erwarten, als bei einer beständigeren Verbindung. Es ist längst bekannt, daß das in der Kälte hellblaue Kupferhydroxyd sich unter dem Einflusse der Wärme in ein braunes Oxyd verwandelt, welches nach der gewöhnlichen Annahme wasserfrei ist, nach SCHAFFNER und ROSE<sup>1</sup> dagegen der Formel:  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht.

Vor einiger Zeit hat D. TOMMASI<sup>2</sup> eine Arbeit über die Beständigkeit des Kupferhydroxydes veröffentlicht. Genannter Forscher hat das Hydrat bei Gegenwart von Salzlösungen oder Alkalien

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, *Handb. d. Chem.* **3**, 598.

<sup>2</sup> *Journ. soc. chim.* **37**, (1882), 197.

verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und festgestellt, unter welchen Bedingungen die blaue Hydratfarbe sich veränderte. Auf diese Weise erreichte TOMMASI allerdings seinen Zweck, einen Ausdruck für die Beständigkeit des Kupferhydroxyds zu gewinnen, ohne jedoch den Entwässerungsprozess aufzuklären, insofern der beobachtete Farbenwechsel häufig nicht in einer eigentlichen Entwässerung begründet war, sondern in der Bildung eines basischen Kupfersalzes von mehr oder weniger grünlicher Farbe.

Über die Entwässerung des Kupferhydroxydes ist demnach wenig bekannt; man weiß weder, bei welcher Temperatur sie beginnt, mit welcher Geschwindigkeit sie sich vollzieht, noch welchen Einfluss die Gegenwart von gelösten Körpern auf diese Geschwindigkeit ausübt.

### 3. Versuchsmethode.

Das blaue Kupferoxydhydrat wurde in der Kälte gefällt, gut gewaschen, in Wasser suspendiert und mit einer Pipette stets gleiche Mengen (0.4 g) in Flaschen gebracht, welche Wasser, bzw. bestimmte Mengen derjenigen Substanzen in Lösung enthielten, deren Einwirkung studiert werden sollte. Wir beschränkten uns auf die bezeichnete, verhältnismäßig geringe Quantität, um das Auswaschen zu erleichtern; übrigens haben wir uns vergewissert, daß die Menge des angewandten Hydrates ohne Einfluss auf die Art und Weise der Entwässerung ist. Bei Anwendung der doppelten oder dreifachen Menge erhält man, bei übrigens gleichen Bedingungen, stets dieselben Resultate.

Alle angewandten Salzlösungen waren 5prozentig, mit einer Ausnahme, die später Erwähnung finden wird. Bei schwächerer Konzentration ist die Reaktion dieselbe und erfordert nur mehr Zeit zu ihrer Vollendung.

Jede Flasche wurde mit demselben Volumen Flüssigkeit: 100 ccm beschickt und eine bestimmte Zeit lang in einem ARSONVALSchen Trockenkasten bei konstanter Temperatur gehalten. Die Versuchstemperaturen waren: 15°, 30° und 45°. Selbstverständlich wurden die Flüssigkeiten erst dann zusammengebracht, wenn sie im Temperaturgleichgewicht mit dem Thermostaten waren.

Der Inhalt der Flaschen wurde sofort auf Filtern gesammelt, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet, worauf der rückständige Wassergehalt sofort durch Glühen bestimmt wurde.

In dem befolgten Verfahren hatten wir also eine quantitative Methode, welche uns die Entwässerungsgeschwindigkeit, d. h. die in

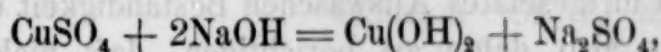


der Zeiteinheit bei wechselnden Temperaturen und verschiedener Zusammensetzung des einwirkenden Mediums abgegebene Menge Wasser zu berechnen gestattete.

#### 4. Vorläufige Beobachtungen.

##### Zusammensetzung des frischgefällten Kupferhydroxydes.

Versetzt man eine Lösung von Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur mit Natron- oder Kalilauge im Verhältnis der Gleichung:



so macht man die Beobachtung, daß das blaue Hydrat nach verhältnismäßig kurzer Zeit erst grün, dann schwarz wird.

Wenn man andererseits eine Lösung von Natriumsulfat zu vorher gefällttem und gut ausgewaschenem Kupferhydroxyd, bei übrigens gleichbleibenden Bedingungen giebt, so bemerkt man, daß die Entwässerung bedeutend langsamer vor sich geht. Eine Wiederholung derselben Versuche bei 30° und bei 45° liefert dieselben Erscheinungen in ausgeprägterem Maße. Dies führt zu der Annahme, daß die Zeit, welche seit der Bildung des Kupferhydroxydes verstrichen ist, bei der Entwässerung desselben eine Rolle spielt. In der Absicht, die Richtigkeit dieses Schlusses zu erweisen, wurden verschiedene Versuche mit Proben von Kupferhydroxyd ausgeführt, welche seit verschieden langer Zeit gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen worden waren. Diese Versuche wurden zuerst mit dem Hydroxyd allein, dann bei Gegenwart einer 5prozentigen Natriumsulfatlösung bei Temperaturen von 30° und 45° angestellt, da die Reaktion bei 15° zu langsam verlief.

Die Tabelle enthält die Resultate, welche beim Erwärmen des Kupferhydroxyds mit reinem Wasser erhalten wurden:

##### Temperatur 30°.

Kupferhydroxyd gefällt und gewaschen seit:	Enthält Wasser in Prozenten:			
	nach 21 Std.	nach 28 Std.	nach 45 Std.	nach 72 Std.
1 Stunde	11.80	10.40	4.56	0.11
3 Stunden	18.46	11.90	8.90	2.89
24 Stunden	18.49	18.47	12.10	8.19
14 Tagen	18.50	18.50	18.51	11.86

Temperatur 45°.

	15 Stunden	18 Stunden	25 Stunden
1 Stunde	9.31	6.07	1.40
3 Stunden	18.43	9.11	5.45
24 Stunden	18.46	18.50	9.26

Diese Zahlen zeigen auf das deutlichste, daß das Kupferhydroxyd mit der Zeit beständiger wird. HARMS<sup>1</sup> hat bereits behauptet, daß dasselbe durch fortgesetztes Auswaschen Beständigkeit erlangt; diese Bemerkung ist also dahin zu berichtigen, daß nicht das Auswaschen, sondern die Zeit die grössere Beständigkeit bewirkt.

Aus den mitgeteilten Zahlen ergibt sich nun eine Thatsache, welche nach unserer Ansicht von grundlegender Bedeutung für das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit der Entwässerung, d. h. für die Erkenntnis des Verlaufes der ganzen Erscheinung ist. Wenn nämlich das gefällte Kupferhydroxyd der Formel  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht, so enthält es 18.46% Wasser. Zieht man von diesen 18.46% die Prozentzahlen der obigen Tabellen ab, so erhält man die Wassermengen, welche in gleichen Zeiträumen abgegeben wurden:

Temperatur 30°.

Alter des Niederschlags	Abgegebene Wassermengen nach:			
	21 Stunden	28 Stunden	45 Stunden	72 Stunden
1 Stunde	6.66	8.06	13.90	18.35
3 Stunden	0	6.56	9.76	15.57
24 Stunden	0	0	6.36	10.27
14 Tage	0	0	0	6.60

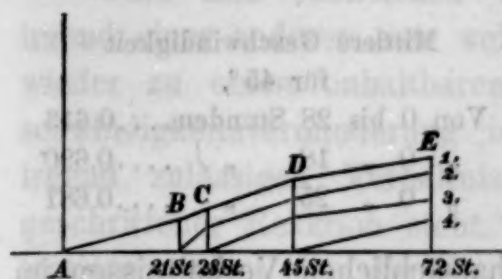
Temperatur 45°.

	nach 15 Stunden	18 Stunden	25 Stunden
1 Stunde	9.15	12.39	17.06
3 Stunden	0	9.35	13.01
24 Stunden	0	0	9.20

<sup>1</sup> Chem. Centralbl. (1858), 110.



Das ältere Hydrat liefert demnach nicht allein weniger Wasser nach 72 Stunden bei 30°, resp. nach 25 Stunden bei 45°, als das frisch gefällte, sondern seine Zersetzung scheint auch um ebensoviel später zu beginnen, als der Zeitpunkt seiner Darstellung zurückliegt. Die graphische Darstellung der Erscheinung liefert ergänzende Betrachtungen. Trägt man zu diesem Zweck die Stundenzahlen auf der Abscissenaxe und die entsprechenden Werte für die Wasserverluste auf der Ordinatenaxe ab, so ergibt sich folgende Skizze,



in welcher die Linien 1, 2, 3, 4 beziehungsweise den Niederschlägen von 1, 3, 24 Stunden und 14 Tagen entsprechen. Man sieht nun, da die Strecke A B offenbar die natürliche Verlängerung der Linie B C D E ist, daß die Zersetzung des einstündigen Niederschlages bei der Zeit 0 beginnt. Das steht vollständig im Einklang mit dem Umstand, daß es nicht möglich ist, durch Fällung eines Kupfersalzes mittelst Kali- oder Natronlauge bei einer Temperatur von 30° oder selbst unter 30° ein rein blaues Hydrat zu erhalten; der Niederschlag nimmt momentan eine dunklere Färbung an. Andererseits sieht man, daß die älteren Niederschläge sich zwar später zersetzen, daß aber ihre Zersetzung, wenn sie einmal im Gange ist, regelmäßig, ja parallel mit der der frisch-gefällten Niederschläge fortschreitet. Die Zeit hat hier gewissermaßen einen Widerstand zu überwinden, ehe die Reaktion ihren Lauf nehmen kann.

Worin ist nun dieses verschiedenartige Verhalten des Kupferhydroxydes begründet? Wir wollen versuchen, durch Vergleichung der Entwässerung des einstündigen Hydrates mit der des dreistündigen Aufschlufs darüber zu erhalten. Da die Zeitdauer von 21 Stunden bei dem letzteren noch kein Ergebnis lieferte, so müssen wir dabei von der 28stündigen Erhitzungszeit (bei 30°) ausgehen. Wir haben demnach folgende Tabellen aufzustellen:

#### 1. Für die Temperatur von 30°.

Zeit	Wasserverlust in Prozenten
0	0
28 Stunden	8.06
45 "	13.90
72 "	18.35

## 2. Für die Temperatur von 45°.

Zeit	Wasserverlust in Prozenten
0	0
15 Stunden	9.20
18 "	12.43
25 "	17.10

Dividiert man die Werte für die Wasserverluste durch die entsprechenden Zeitzahlen, so erhält man die mittlere Entwässerungsgeschwindigkeit  $V$  für verschiedene Zeitdauer:

Mittlere Geschwindigkeit für 30°.	Mittlere Geschwindigkeit für 45°.
Von 0 bis 28 Stunden... 0.289	Von 0 bis 28 Stunden... 0.613
" 0 " 45 " .... 0.309	" 0 " 18 " .... 0.690
" 0 " 72 " .... 0.255	" 0 " 25 " .... 0.681

Dieses Resultat steht mit den thatsächlichen Verhältnissen im Widerspruch, denn man kann unmöglich annehmen, daß die in der Zeiteinheit abgegebene Wassermenge sich mit der Verminderung der zersetzbaren Hydratmenge erhöht, d. h. daß die Geschwindigkeit im Zeitraum von 0 bis 45 Stunden größer sein soll, als von 0 bis 28 Stunden, da ja nach Verlauf von 45 Stunden weniger Hydrat vorhanden ist, als nach 25 Stunden. Die Tabelle für die Temperatur von 45° ist in diesem Sinne noch beweisender.

Es ist nun leicht einzusehen, daß diese Schwierigkeit einzig und allein von der Voraussetzung herrührt, die wir bezüglich der Zusammensetzung des Kupferhydroxydes gemacht haben und daß sie mit dieser Voraussetzung verschwindet. Wir nahmen die Formel  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf Grund der bekannten Analysen des getrockneten Hydrates an, vielleicht ist aber das frisch gefällte Hydrat wasserreicher und entspricht der Formel  $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Wiederholen wir die obigen Berechnungen mit Zugrundelegung der Formel  $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , indem wir diesmal die nach den bezeichneten Zeiträumen noch vorhandenen Wassermengen von 31.17, dem prozentischen Wassergehalt der Verbindung  $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , subtrahieren, so ergeben sich folgende Werte für die Wasserverluste:

Bei 30°	Wasserverlust	Bei 45°	Wasserverlust
Zeit	in Prozenten	Zeit	in Prozenten
0	0	0	0
28 Stunden	20.99	15 Stunden	21.86
45 "	26.61	18 "	25.10
72 "	31.06	25 "	29.99



Daraus leitet sich die mittlere Geschwindigkeit ab:

Bei 30°			Bei 45°		
Von 0 bis	28 Stunden	...0.742	Von 0 bis	15 Stunden	...1.457
" 0 "	45	...0.591	" 0 "	18	...1.394
" 0 "	72	...0.431	" 0 "	25	...1.190

Hier nehmen also die Werte für die Geschwindigkeiten regelmäßig ab, ohne mit fallender Hydratmenge wieder anzuwachsen. Durch dieses Resultat ist der Widerspruch also gehoben.

Geht man schliesslich von der Formel  $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder von irgend einer anderen aus, welche mehr  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, so kommt man wieder zu einem unhaltbaren Resultat in dem Sinne, daß die Geschwindigkeitsverminderung im Anfange der Reaktion in keinem irgend zulässigen Verhältnis zu der Geschwindigkeit bei fortgeschrittener Reaktion steht. Besonders leicht läßt sich das konstatieren, wenn man die Erscheinung graphisch darstellt; man kann sich dann davon überzeugen, daß die Formel  $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  die einzig zulässige ist.

Das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit kann demnach in gewissen Fällen zur Ermittlung der Zusammensetzung von Körpern dienen, vorausgesetzt, daß die Versuchssubstanz durch die angewandten Medien nicht zersetzt wird. Jedenfalls glauben wir, daß das angeführte Beispiel den ersten Versuch in dieser Richtung darstellt. Nimmt man nun für das frischgefällte Hydrat die Zusammensetzung  $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  an, so entsteht die Frage, welche Zusammensetzung dem Hydrat später zukommt.

Verfährt man, wie oben angegeben, so kann man sich leicht davon überzeugen, daß das dreistündige Hydrat bereits der Formel  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht, da man mit Zugrundelegung derselben zu regelmäßig abnehmenden Geschwindigkeiten kommt, während die Formel  $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eine abnorm hohe Zersetzungsgeschwindigkeit für den Anfang der Reaktion ergibt.

Wir haben also nachgewiesen, daß der Unterschied in der Beständigkeit des frischgefällten und des älteren Hydrates in erster Linie auf der Verschiedenheit der Zusammensetzung beruht. Im frischgefällten Hydrat sind zwei Moleküle Wasser enthalten, von denen das eine in reinem Wasser in der Kälte abgegeben wird, während das andere nur unter der Einwirkung der Wärme oder einer wasserentziehenden Substanz sich von Kupferoxyd trennt. Hier kommt auch die Beobachtung in Betracht, daß die Farbe des frisch gefällten Hydrates heller ist, als die des älteren, ein Umstand, der

vielleicht ebenfalls durch den Wechsel der Zusammensetzung veranlaßt wird. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß das Hydrat  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wenn es einmal gebildet ist, mit der Zeit und bei niedriger Temperatur eine Veränderung, jedenfalls physikalischer Natur, erleidet, welche schließlich die Leichtigkeit, mit der es Wasser abgibt, vermindert.

Aus der Tabelle auf Seite 200 ergibt sich thatsächlich, daß das 24stündige Hydrat bei  $30^\circ$  während 72 Stunden 55.5% seines Wassers verliert, während das 14tägige, welches bei  $15^\circ$  unzersetzt blieb, unter denselben Bedingungen nur 35.7% abgibt. Fassen wir das eben Gesagte kurz zusammen, so können wir sagen, daß die Zersetzung des älteren Hydrates nicht in demselben Augenblicke beginnt, in welchem es einer Temperatur ausgesetzt wird, bei der die Zersetzung an sich möglich ist. Es vollzieht sich zuerst eine, die Zersetzung vorbereitende Arbeit; man darf sich fragen, ob dieselbe nicht vielleicht in der Regenerierung des wenig beständigen Hydrates  $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  besteht, welches dann eine vollständige Zerstörung erfährt. Diese Idee wurde bei uns angeregt durch eine Arbeit von C. F. CROSS,<sup>1</sup> welcher thatsächlich bei einer ganzen Reihe von entwässerten Oxyden Wasseraufnahme beobachtet hat, wenn dieselben feuchter Luft ausgesetzt wurden; besonders verwandelt sich das durch Fällung erhaltene Kupferoxyd  $\text{CuO}$  nach einigen Tagen in  $2\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und sogar in  $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Der Wechsel zwischen Wasseraufnahme und Wasserabgabe würde sich also nach der herrschenden Temperatur regulieren.

##### 5. Beständigkeit des frischgefällten und des älteren Hydrates in Salzlösung.

Es war notwendig, sich darüber zu vergewissern, bis zu welchem Grade die im vorigen Kapitel erwähnten Unterschiede bestehen, wenn das Wasser, in welchem das Hydrat suspendiert ist, ein Salz gelöst hält. Wir haben zu diesem Zwecke unsere Versuche wiederholt, indem wir uns dieses Mal einer Natriumsulfatlösung bedienten, welche 5 Teile  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in 100 Teile Wasser enthielt.

<sup>1</sup> Jahresber. (1879), „Über Rückbildung von Hydraten.“ 179



Folgende Resultate wurden bei 30° erhalten:

Alter des Kupferhydroxydes	Wassergehalt nach:		
	17 Stunden	25 Stunden	42 Stunden
1 Stunde	11.18	9.06	3.18
3 Stunden	18.45	12.00	8.40
24 Stunden	18.50	18.51	12.03

Bei 45°

	11 Stunden	16 Stunden	20 Stunden
1 Stunde	9.00	4.10	2.07
3 Stunden	18.53	10.14	5.96
24 Stunden	18.49	18.51	9.16

Aus diesen Ergebnissen läßt sich offenbar folgender Schluss ziehen: Die Gegenwart des Natriumsulfats im Wasser beschleunigt zwar die Zersetzung des Hydrates, beeinträchtigt aber nicht die vorher festgestellte Thatsache: nämlich daß das Alter des Niederschlages demselben eine größere Beständigkeit verleiht. Nach diesen Erfahrungen mußten wir bei den folgenden Versuchen, um vergleichbare Resultate zu erhalten, Hydrate desselben Alters benutzen. Wir arbeiteten stets mit einem Hydrat, welches 3 Stunden vorher gefällt worden war, wobei daß Auswaschen in der Weise geschah, daß es vor dieser Zeit beendet war. Wir gehen nun zur Darstellung der Resultate unserer Versuche über.

#### 6. Geschwindigkeit der spontanen Entwässerung des Kupferhydroxydes.

Um den Einfluß von Salzlösungen auf die Entwässerung kennen zu lernen, war es erforderlich, zunächst die Einwirkung der Zeit und der Temperatur auf das Kupferhydroxyd zu studieren. Zu diesem Zweck haben wir die in Kapitel 4 mitgeteilten Beobachtungen vervollständigt.

Das Kupferhydroxyd zersetzt sich unter Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur (im Mittel 15.2°), aber so langsam, daß nach vier und einem halben Monat (138 Tage) nach 55% unangegriffen blieben. Daraus berechnet sich, daß ein Gramm-Molekül Kupferhydroxyd, d. h. 97.5 g, während dieser 138 Tage mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0.0024 g pro Stunde Wasser verliert. Diese extreme Langsamkeit beeinträchtigt die Genauigkeit der Ver-

gleichsversuche; wir haben dieselben deshalb bei 30° und bei 45° angestellt und folgende Resultate erhalten:

Bei 30°

Zeit t	Prozente zers. Hydrates q	Differenzen		Geschwindigkeit $\frac{q}{t}$
		t	q	
16 Stunden	16.03	16	16.03	1.002
32 "	30.23	16	14.20	0.887
48 "	42.69	16	12.46	0.779
64 "	53.58	16	10.89	0.680

Bei 45°

18 Stunden	50.7	18	50.7	2.816
27 "	74.8	9	24.1	1.338
36 "	95.4	9	20.6	1.144

Schlussfolgerungen:

Bei 30° erfordern demnach 100 Teile  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  86 Stunden zur vollständigen Entwässerung, während bei 45° 38 Stunden genügen. Man findet daraus leicht durch Rechnung, daß bei 54° die Dauer der Entwässerung gleich 0 sein muß, d. h., daß bei dieser Temperatur die Existenz des dreistündigen Hydrates nicht mehr möglich ist. Diese Schlussfolgerung wurde experimentell geprüft. Zu diesem Zwecke wurde eine gewisse Menge des Hydrates bei der bezeichneten Temperatur von 54° genau so lange erhitzt, bis die Temperatur des Wassers, in welchem es suspendiert war, diesen Wärmegrad erreichte. Der gebildete braune Körper ergab bei der Analyse nur 0.98% Wasser.

Zieht man in Betracht, wie die Entwässerungsgeschwindigkeit bei 30° und bei 45° variiert, so ergibt sich, daß sie bei keiner dieser Temperaturen so schnell abnimmt, wie es der Fall sein müßte, wenn einzig und allein der Wärmegrad die Ursache der Entwässerung wäre. In diesem Falle müßte ja die Menge des abgegebenen Wassers in jedem Moment der Menge des vorhandenen Hydrates proportional sein und im Sinne des Ausdrucks

$$\frac{dq}{dt} = k (A - x)$$

variieren, wo A die ursprüngliche Quantität des Hydrates x, die in der Zeit t zersetzte Menge desselben bedeutet; d. h. die abgegebene



Wassermenge müßte beim Beginn am größten sein, um dann proportional mit dem Hydrate abzunehmen. Diese Proportionalität besteht thatsächlich nicht. Es kommt also hier ein neuer Faktor in Betracht, dessen Funktion zugleich mit dem Anfange der Reaktion beginnt. Dabei drängt sich die Frage auf, ob vielleicht das gebildete Kupferoxyd ( $\text{CuO}$ ) auf katalytischem Wege auf das Hydrat einwirkt.

Wenn das der Fall wäre, so hätte man eine Erscheinung, welche sich mit der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Platinschwamm, oder des Eisenoxyds, oder ähnlicher Substanzen vergleichen ließe. Für diesen Fall wird die Gleichung:

$$\frac{dq}{dt} = k(a - x) + k'x.$$

Um diese Annahme zu prüfen, haben wir die besprochenen Versuche in der Weise wiederholt, daß wir von Anfang an dem Hydrat eine gewisse Menge Oxyd beimischten, welches durch Zersetzung des Hydrates unter Wasser erhalten wurde.

Um jeden Irrtum auszuschließen, stellten wir einen Kontrollversuch mit der gleichen Menge nicht mit Oxyd vermischten Hydrates an, welches dann genau unter denselben Bedingungen und dieselbe Zeit lang behandelt wurde.

Bei  $30^\circ$  wurden folgende Resultate erhalten:

Das Hydrat verlor ohne Zufügung von Oxyd nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden 8.90% Wasser.

Mit 21.5%  $\text{CuO}$  vermischt, verlor es:

Versuch 1.....	9.62
„ 2.....	9.86
„ 3.....	9.70
„ 4.....	9.55

Im Mittel: 9.68% Wasser.

Das Kupferoxyd scheint danach wirklich katalytisch auf das Kupferhydroxyd einzuwirken, was an die Einwirkung von Oxyden auf Wasserstoffsuperoxyd erinnert.

## 7. Einwirkung von Kali- oder Natronlauge auf die Entwässerung.

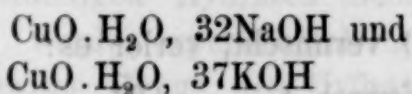
Infolge der Löslichkeit des Kupferhydroxydes in den Alkalien wird die Beobachtung einigermaßen erschwert. Diese Löslichkeit ist bereits von CHODNEW im Jahre 1845 beobachtet worden. PROUST hat dieselbe gemessen und gefunden, daß ein Molekül  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  sich in 38.5 Molekülen Kali oder 30 Molekülen Natron auflöst.

Nach unseren Versuchen braucht ein Molekül  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei  $15^\circ$  zur vollständigen Lösung 32.5 Moleküle Natron und 37 Moleküle Kali. Hierauf bestimmten wir die entwässernde Wirkung dieser alkalischen Lösungen, welche 5% Alkali enthielten, auf eine bekannte Menge Kupferhydroxyd bei  $15^\circ$ .

Die folgenden Resultate zeigen, daß diese Wirkung eine stark ausgeprägte ist:

Zeit	Prozente zersetzten Hydrates	
	durch Natron	durch Kali
5 Tage	27.6	28.7
10 "	55.7	55.0
15 "	82.6	80.9
20 "	99.0	97.8

Die Quantitäten verhalten sich in beiden Fällen gleich. Es scheint demnach, daß in diesem Falle die Anzahl der im Wasser gelösten Moleküle bei der Entwässerung keine Rolle spielt. Wir wollten übrigens beweisen, daß es voreilig wäre, aus dem Gewicht der in Lösung befindlichen Substanz auf die Anzahl der in beiden Fällen thatsächlich freien, nicht gebundenen Moleküle einen Schluss zu machen, da wir keinerlei Kenntnis über den Dissociationszustand der Komplexe



in verdünnter Lösung haben.

Erhitzt man die alkalischen Kupferhydroxyd-Lösungen auf  $30$  oder  $45^\circ$ , so beobachtet man ihre Zersetzung; es fällt ein schwarzes Pulver nieder, während die Flüssigkeit sich fast vollständig entfärbt. Wir legten uns nun die Frage vor, ob in diesem Falle das Natron und das Kali eine spezifische Wirkung äußern.

Es wurden klare alkalische Kupferhydroxyd-Lösungen dargestellt und es ließ sich konstatieren, daß die Fällung sichtlich nach gleichen Zeiträumen vollständig war, wenn das Wasser äquivalente Mengen, d. h. gleiche Gramm-Moleküle von Natron und Kali, gelöst enthielt. Folgendes sind die analytischen Resultate:

Bei  $30^\circ$ :

Jede Lösung enthielt 2.573 g Kupferhydroxyd. Nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden enthielt die Natronlösung nur noch 0.043 Hydrat und die Kalilösung 0.085, während die als Oxyd gefällte Hydratmenge beziehungsweise



2.530 g und 2.488 g betrug. Diese Mengen dürfen als gleich angesehen werden.

Bei 45°.

Jede der Lösungen enthielt 0.232 g Hydrat; nach 4 Stunden 45 Minuten enthielt die Natronlösung nur noch 0.020 g Kupferhydroxyd und die Kalilösung nur 0.008 g. Bei einem Versuche wie dem vorliegenden dürfen diese Mengen als gleichartig angesehen werden. Will man die Differenz berücksichtigen, so wäre hervorzuheben, daß die Reaktion in der Kalilösung vollständiger verläuft.

Diese Versuche ergeben also, daß die alkalischen Lösungen nicht allein dem Kupferhydroxyd gegenüber wasserentziehend wirken, sondern daß außerdem diese Wirksamkeit derselben zu ihrem osmotischen Druck in Beziehung steht.

#### 8. Einfluß von Salzlösungen auf die Entwässerungsgeschwindigkeit.

In der Mehrzahl der Fälle wird die Feststellung dieses Einflusses durch eine chemische Reaktion, welche sich zwischen dem Hydrate und dem gelösten Salze vollzieht, erschwert.

Das Kupferhydroxyd setzt eine mehr oder weniger große Quantität der Base des Salzes, selbst bei den Alkalisalzen, in Freiheit und es bilden sich mehr oder weniger komplizierte basische Produkte. TOMMASI hat bereits bei der Einwirkung von Kupferhydroxyd auf eine Lösung von Chlornatrium oder Natriumkarbonat die Bildung von Ätznatron beobachtet; diese Reaktion ist jedoch niemals einer eingehenden Prüfung unterworfen worden. Es ist natürlich, daß bei Salzen schwacher Basen die doppelte Umsetzung mit dem Kupferhydroxyd vollständiger vor sich geht. Dadurch wird unsere Untersuchung wesentlich eingeschränkt. Dieselbe erstreckt sich auf zehn Salze von Metallen mit ziemlich starker chemischer Energie.

#### A. Halogensalze.

##### 1. Chlornatrium.

Bei 15°.

Zeit	Zersetztes Hydrat, in Prozenten
216 Stunden	23.3
432 "	44.2
648 "	64.8
864 "	90.8

Bei 30°.

23 Stunden	38.7
46 "	65.3
69 "	92.0

Bei 45°.

14 Stunden	50.3
21 "	72.7
28 "	94.0

Daraus leitet sich ab, daß die Entwässerung vollständig ist

bei 15° in 960 Stunden

" 30° "	77 "
" 45° "	30 "

2. Chlorkalium.

Bei 15°.

Zeit	Zersetztes Hydrat in Prozenten
192 Stunden	24.1
384 "	47.9
476 "	70.7
768 "	94.6

Bei 30°.

22 Stunden	36.3
44 "	67.2
66 "	96.5

Bei 45°.

13 Stunden	51.0
20 "	72.9
26 "	97.5

Daraus ergibt sich die vollständige Entwässerung

bei 15° in 816 Stunden

" 30° "	69 "
" 45° "	27.5 "



### 3. Bromkalium.

Das Kupferhydroxyd geht die doppelte Umsetzung mit diesem Salze leichter ein, als mit den beiden ersten. Man beobachtet deutlich, besonders bei 15° und bei 30°, die Bildung eines grünlichen Körpers, welcher ein sehr basisches Kupferbromürhydrat ist; zugleich enthält die Reaktionsflüssigkeit eine kleine Menge KOH. Sehen wir von dieser Reaktion zunächst ab, so wird die Geschwindigkeit der Entwässerung durch folgende Werte ausgedrückt:

Bei 15° Zeit	Zers. Hydrat in Prozenten	Bei 30° Zeit	Zers. Hydrat in Prozenten	Bei 45° Zeit	Zers. Hydrat in Prozenten
148 Stunden	34.9	20 Stunden	12.7	12 Stunden	24.4
336 "	61.8	40 "	52.5	18 "	61.3
504 "	94.5	60 "	94.8	24 "	92.3

Daraus ergibt sich die vollständige Zersetzung:

bei 15° in 552 Stunden

" 30° " 62 "

" 45° " 25 "

Die Produkte, welche bei 15° und bei 30° resp. nach 504, 672 und 40 Stunden gebildet waren, wurden analysirt. Das eine entspricht der Formel  $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Berechnet
Cu	49.00	49.54
Br	42.03	41.61
O	3.96 (Differ.)	4.16
H <sub>2</sub> O	4.90	4.68
		99.99

Die beiden anderen stellen dasselbe Produkt mit weniger Wasser dar, wie zu erwarten war.

Es ist sehr bemerkenswert, daß hier aus der Reaktion eines gesättigten Körpers mit einer Kupferoxydverbindung eine Kupferoxydulverbindung hervorgeht und zwar ohne die Beihülfe eines reduzierenden Agens; wir werden auf diesen Punkt später zurückkommen.

### 4. Jodkalium.

Die doppelte Umsetzung vollzieht sich hier noch schneller als bei dem Bromkalium. Bereits nach zweistündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein dunkelgrüner Körper erhalten.

In diesem Produkt läßt sich das Wasser nicht mehr direkt bestimmen, weil die in der Kälte getrocknete Substanz beim Erwärmen Joddämpfe abgibt.

Eine Kupfer- und eine Jodbestimmung ergab:

Cu.....	40.27
J.....	53.71
O + H <sub>2</sub> O .....	6.02 (Differenz)
	100.00

Die Formel Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub>.CuO.H<sub>2</sub>O erfordert:

Cu.....	39.81
J.....	53.08
O + H <sub>2</sub> O .....	7.10
	99.99

Es hat also wieder eine teilweise Reduktion der Kupferoxydverbindung stattgefunden. Bei 30° beobachtet man dieselbe Erscheinung; es bleibt dieselbe Menge Wasser gebunden. Bei 45° vollzieht sich die Entwässerung schnell. Sie ist nach 10 Stunden vollständig und man erhält ein Produkt, welches kein Jod mehr enthält.

### 5. Chlorbaryum.

Bei 15° bildet sich ein wasserhaltiges Oxychlorür. Nach 8 Tagen nimmt der Chlorgehalt in dem Produkte nicht mehr zu; die Analyse desselben hat ergeben:

Cu =	58.19
Cl =	21.46
H <sub>2</sub> O =	15.10
O =	5.25 (Differenz)
	100.00

Dies führt zu der Formel Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.CuO.3H<sub>2</sub>O, welche verlangt:

Cu =	57.17
Cl =	21.47
H <sub>2</sub> O =	16.29
O =	4.82
	99.99

Dieses Oxychlorür wird mit folgender Geschwindigkeit entwässert:

Bei 45°		Bei 30°		Bei 15°	
Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.
192 Stunden	21.1 %	23 Stunden	22.3 %	7 Stunden	58.6 %
384 „	62.0 „	46 „	59.7 „	14 „	99.3 „
576 „	83.0 „	69 „	92.2 „	—	—



Daraus abgeleitet, vollzieht sich die vollständige Zersetzung:

bei 15° in 720 Stunden

„ 30° „ 75 „

„ 45° „ 14 „

#### 6. Zinkchlorür.

Die Bildung des Oxychlorürs ist bei 15° nach 9 Tagen vollständig.

Für die Zersetzungsgeschwindigkeit gelten folgende Werte:

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.
216 Stunden	26.5 %	22 Stunden	26.5 %	8 Stunden	42.3 %
432 „	65.3 „	44 „	67.7 „	16 „	89.7 „
648 „	95.0 „	66 „	95.3 „	—	—

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 696 Stunden

„ 30° „ 70 „

„ 45° „ 18½ „

### B. Sulfate.

#### 7. Natriumsulfat.

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
288 Stunden	30.0	25 Stunden	41.0	16 Stunden	45.0
576 „	55.0	50 „	41.8	32 „	88.0
864 „	86.4	—	—	—	—

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 1008 Stunden

„ 30° „ 61 „

„ 45° „ 33 „

#### 8. Magnesiumsulfat.

Die doppelte Umsetzung ist hier deutlich wahrzunehmen. Das gebildete basische Sulfat hat eine hellblaue Farbe und entspricht der Formel  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

	Gefunden	Berechnet
Cu	54.00	53.43
SO <sub>4</sub>	26.86	27.49
H <sub>2</sub> O	10.26	10.10
O	8.88 (Differenz)	8.97
	100.00	99.99

Die Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Salzes ist folgende:

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
264 Stunden	44.5 %	26 Stunden	38.1 %	15 Stunden	50.0 %
528 "	88.3 "	52 "	90.4 "	30 "	91.4 "

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 600 Stunden

" 30° " 57 "

" 45° " 33 "

#### 9. Mangansulfat.

Es bildet sich dasselbe basische Sulfat wie oben, nur ist seine Farbe etwas grauer.

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
288 Stunden	48.7 %	26 Stunden	46.0 %	13 Stunden	46.5 %
576 "	90.1 "	52 "	91.8 "	26 "	90.1 "

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 648 Stunden

" 30° " 57 "

" 45° " 29 "

#### 10. Kaliumnitrat.

Bei 15° bildet sich ein basisches Kupfernitrat, welches der Formel  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Bei diesem Körper läßt sich die Entwässerungsgeschwindigkeit nicht durch Erhitzen des durch partielle Entwässerung erhaltenen Produktes feststellen, weil das Salz dabei vollständige Zersetzung erleidet.

Bei 30 und 45° findet die Bildung des basischen Nitrates nicht mehr statt; es ergibt sich dann:



Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
21 Stunden	28.9 %	12 Stunden	25.3 %
42 "	66.5 "	18 "	71.3 "
63 "	94.4 "	24 "	93.5 "

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 30° in 69 Stunden

" 45° " 26 "

### 9. Resultate.

Wenn man die bisher mitgeteilten Thatsachen miteinander in Beziehung setzt, so bemerkt man zunächst, daß die Temperatur einen beträchtlichen Einfluß auf die Entwässerung ausübt. Tatsächlich vollzieht sich die spontane Entwässerung des Kupferhydroxydes bei 15° erst im Laufe von 9 Monaten, während sie bei 30° in 86, bei 45° in 38 Stunden vollständig ist und sich das Hydroxyd über 54° überhaupt nicht mehr bildet. Die Kurve für die Entwässerungsgeschwindigkeit scheint erst von 20° an die Temperaturenaxe zu überschreiten. Demnach sollte es eine Temperatur geben, unterhalb welcher, wenn man so sagen darf, die Entwässerung überhaupt nicht vor sich geht. Diese Temperatur wird bei den verschiedenen Hydraten wechseln. Es ist das eine Frage, die der Untersuchung noch vorbehalten bleibt.

Befindet sich nun das Kupferhydroxyd nicht in reinem Wasser, sondern in einer Salzlösung, so verschwindet dieses Mißverhältnis zwischen der Entwässerungsgeschwindigkeit bei 15° und der bei 30 und 45°. In diesem Falle liegt eben die Temperatur von 15° bereits oberhalb der Grenze, bei welcher die Entwässerung beginnt. Andererseits ist auch die Temperatur, bei welcher die Existenz des Hydrates nicht mehr möglich ist, herabgedrückt und verschieden, je nach der chemischen Natur des gelösten Salzes. Kurz: die Gegenwart eines Salzes im Wasser bringt eine Wirkung hervor, welche mit der einer Temperaturerhöhung vergleichbar ist.

Stellt man für jede Salzlösung den Wechsel in der Entwässerungsgeschwindigkeit bei den in dieser Arbeit angewandten Temperaturen graphisch dar, indem man als Abscissenaxe eine Linie nimmt, welche dem Wassergehalte des ursprünglichen Hydrates entspricht und als Ordinatenaxe die Zersetzungsgeschwindigkeiten,

d. h. den Quotienten aus den abgegebenen Wassermengen und den dafür erforderlichen Zeiten:  $\frac{q}{t}$  (siehe Kapitel 6), so sieht man, daß die Geschwindigkeit nicht Schritt für Schritt mit der allmählichen Erschöpfung des Wassergehaltes abnimmt, sondern langsamer. Hier macht sich die katalytische Wirkung des bereits gebildeten Oxydes geltend. Da die Quantität des letzteren sich mit fortschreitender Reaktion stets vermehrt, so ist es klar, daß auch die Entwässerungsgeschwindigkeit sich mit derselben erhöhen muß. Die GröÙe, welche man in jedem Augenblicke mißt, ist die Resultante zwischen dieser beschleunigenden und der hemmenden Wirkung, welche die Erschöpfung des Wassergehaltes verursacht.

Dieser Umstand allein würde schon eine exakte Feststellung der Beziehung zwischen dem Entwässerungsvermögen einer Salzlösung und ihrem osmotischen Drucke bei den von uns eingehaltenen Bedingungen unmöglich machen; außerdem wird aber die Frage noch durch einen anderen Faktor kompliziert: nämlich durch die Bildung der basischen Kupfersalze (s. oben). Diese wasserhaltigen Salze zersetzen sich nicht mit derselben Leichtigkeit, und so lange man nicht das Maß ihrer Beständigkeit festgestellt hat, kann man sie nicht in Vergleich ziehen. Jedenfalls konnten wir beobachten, daß die Lösungen von Chloriden stets dieselbe Verbindung:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  liefern, für diese ist demnach eine Vergleichung am Platze.

Berechnet man nach den mitgeteilten Daten die Entwässerungsgeschwindigkeiten bei  $45^\circ$ , d. h. bei derjenigen Temperatur, für welche die Beobachtungen vermutlich den höchsten Grad der Genauigkeit beanspruchen dürfen, so erhält man für die mittlere Geschwindigkeit  $V$  von Anfang bis zum Ende der Entwässerung:

$V$	Lösung von
0.62	$\text{NaCl}$
0.69	$\text{KCl}$
1.32	$\text{BaCl}_2$
1.00	$\text{ZnCl}_2$

d. h. die Chloride von einwertigen Metallen wirken fast gleich schnell, aber beinahe um die Hälfte langsamer als die Chloride der zweiwertigen Metalle.

Dieselbe Thatsache wurde bereits bei der Koagulation von



kolloidalen Substanzen beobachtet.<sup>1</sup> Die Metallsalze wirken um so energischer auf die Fällung des Kolloids hin, je höher die Wertigkeit ihrer Metalle ist. Die Entwässerung des Kupferhydroxydes oder der basischen Salze verläuft also ebenso, wie die Koagulation der Kolloide. Die letztere hat man bekanntlich dem osmotischen Drucke der Salzlösungen zugeschrieben.

Es drängt sich hier die Frage auf, ob nicht die Differenz, die wir eben konstatiert haben, in Beziehung steht mit der elektrolitischen Dissoziation der Salze! In diesem Falle würde sie wahrscheinlich durch das Chlor-Jon, und nicht durch das Metall-Jon verursacht werden, da die zweiwertigen Metalle zwei, die einwertigen nur ein *Cl* liefern.

Eine Stütze findet diese Auffassung darin, daß die Lösungen der drei untersuchten Sulfate zu derselben Geschwindigkeit führen. Man erhält nämlich für 45°:

V	Lösung von
0.560	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.560	MgSO <sub>4</sub>
0.637	MnSO <sub>4</sub>

Die Anzahl der Ionen SO<sub>4</sub> ist also hier dieselbe, trotz der verschiedenen Wertigkeit der Metalle.

Selbstverständlich sollen diese Erwägungen nur vorbehaltlich einer späteren vollständigeren Beweisführung gelten. Wir haben dieselben hier nur wiedergegeben, weil auf ähnliche Thatsachen, die sich auf die Wirksamkeit von Metalloid-Jonen beziehen, bereits von OSTWALD und neuerdings von P. HENRY<sup>2</sup> in seiner Arbeit über die Umlagerung der Lactone hingewiesen worden ist.

Wir möchten schliesslich noch auf eine spezielle Frage aufmerksam machen, die sich auf die Bildung der basischen Kupfer-Halogensalze bezieht, welche wir im Laufe dieser Untersuchung erhielten.

Die wiederholt ausgeführte Analyse dieser Körper hat zu folgenden Formeln geführt:

1. Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · CuO · 3H<sub>2</sub>O
2. Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> · CuO · 3H<sub>2</sub>O
3. Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub> · CuO · 3H<sub>2</sub>O.

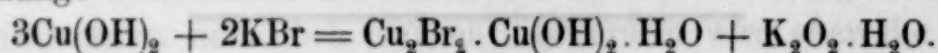
<sup>1</sup> SCHULZE, *Journ. prakt. Chem.* (1882), 231; *ibid.* (1883), 320; SPRING und WINSSINGER. PROST, *Bull. de l'Acad. r. de Belg.* [3], 14, 1887.

<sup>2</sup> *Bull. de l'Acad. royale de Belg.* [3], 23, 753, (1892).

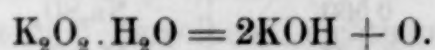
Wir haben hier also nicht gesättigte, d. h. Kupferoxydulverbindungen mit Kupferoxyd kombiniert, welche entstanden sind aus gesättigten, d. h. Kupferoxydverbindungen ohne die Beihülfe einer reduzierenden Substanz. Dieses unerwartete Resultat, welches in seiner Art einzig dastehen dürfte, verlangt nach einer Erklärung. Zu diesem Zweck führten wir folgenden Versuch aus:

Reines Kupferhydroxyd wurde in ziemlich großer Menge mit einer Bromkaliumlösung angerührt und bei 25° sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit trat langsame Gasentwicklung ein. Die Flüssigkeit wurde filtriert, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und dann mit Chromsäure und Äther auf Wasserstoffsuperoxyd geprüft. Der Äther wurde deutlich blau gefärbt.

Diese Thatsache liefert die gewünschte Aufklärung; sie beweist nämlich die vorübergehende Bildung von Kaliumperoxyd nach der Gleichung:



Dieses zersetzt sich dann in Berührung mit dem Kupferoxyd sofort:



Ebenso haben wir mittelst direkter Synthese das Kupferoxyd-Oxydulchlorür dargestellt. Man braucht dazu nur Kupferhydroxyd mit einer Lösung von Kupferchlorid zu vermischen. Entfernt man den Überschuss von Kupferchlorid mittelst Dialyse, so bleibt ein fester, grünlicher Körper zurück, welcher der Analyse nach die Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  hat:

	Gefunden	Berechnet
Cu	58.20	57.47
Cl	21.50	21.41
H <sub>2</sub> O	15.46	16.29
O	4.84 (Differenz)	4.82
	100.00	99.99

## 10. Zusammenfassung.

Da eine Salzlösung auf das Kupferhydroxyd ebenso wirkt, wie eine Temperaturerhöhung, d. h. da sie Wasserabspaltung bis zur Erschöpfung des Hydrates verursacht, so darf man die Thatsache vielleicht verallgemeinern und die Annahme machen, daß auch die verschiedenen anderen Hydrate unter dem Einflusse von Salzlösungen eine Zersetzung erleiden. In unserer nächsten Arbeit werden wir uns speziell mit dieser Frage beschäftigen. Hier wollen wir nur an



die Worte erinnern, mit denen wir unsere Arbeit einleiteten, nämlich daran, daß in den mitgeteilten Thatsachen zweifellos der Grund zu finden ist, warum gewisse sedimentäre Schichten aus entwässerten Verbindungen gebildet werden, während andere im Hydratzustande geblieben sind. Zum Beispiel enthält Devonschicht, die Schicht von BURNOT, rote Sandsteine und Schiefer, welche ihre Farbe entwässerten Eisenoxydverbindungen verdanken; weiter oben findet man die Sandsteine und Schiefer der Steinkohlenformation, deren gelbe Färbung der des Brauneisenerzes entspricht. Später tritt dann von neuem in außerordentlich großer Ausdehnung rotes sedimentäres Gestein auf, der Sandstein der Triasformation, und nach diesem haben wir wiederum Brauneisenerzgestein von gelber Färbung.

Woher stammt diese Erscheinung? Der Grund für dieselbe ist keinesfalls ein einfacher:

Die verschiedensten bekannten und unbekannten Ursachen mögen bei der Entwässerung wirksam gewesen sein. Als eine dieser Ursachen bezeichnen wir die Einwirkung der Lösung irgend eines Salzes; möglicherweise sind die roten Schichten der Einwirkung von Salzwasser ausgesetzt gewesen, vielleicht dem Meerwasser, oder auch dem Wasser von noch stärker salzhaltigen, inneren Seen, während die gelben Schichten als Süßwasser-Formationen zu betrachten wären.

Man nimmt an, daß die BURNOTSche Schicht keine Fossilien in ihrer Tiefe birgt, wir wollen aber darauf hinweisen, daß diejenigen, welche man in den höheren Partien dieser Schicht gefunden hat, unzweifelhaft dem Meerwasser entstammen. Die Steinkohlenschicht hat eine üppige Flora von Farren und Palmen gehabt: ohne Zweifel Süßwasserpflanzen!

Bei der Triasformation braucht man sich nur an die großen Mengen von Steinsalz zu erinnern, welche sie enthält, um ihren Ursprung zu charakterisieren. Unser quaternärer gelber Schlamm Boden ist sicher als Süßwasserformation zu betrachten.

Selbstverständlich beabsichtigten wir mit vorliegender Arbeit in keiner Weise die Fragen zu lösen, welche sich an die Oxydations- und Reduktionsvorgänge knüpfen, die sich in gewissen roten Gesteinsarten abgespielt haben; es ist das ein anderes Problem, dessen Lösung wir versuchen wollen, wenn die Umstände es uns gestatten. Für jetzt beabsichtigten wir nur zu zeigen, daß der Grad der Entwässerung der Gesteine oder Mineralien uns aller Wahrscheinlichkeit nach über die Natur des wässerigen Mediums Aufklärung

verschaffen kann, in welchem sich ihre Ablagerung vollzogen hat.

Möglicherweise hat die Mitwirkung sekundärer Faktoren die Klarheit der Thatsachen verschleiert und das komplizierte und häufig dunkle Bild geschaffen, wie es uns jetzt vor Augen liegt. Es wird die Aufgabe späterer Forschungen sein, festzustellen, ob unserer Auffassung von den chemischen Konsequenzen, welche die Ablagerung im Süßwasser oder im Salzwasser nach sich zieht, thatsächliche oder nur scheinbare Hindernisse entgegenstehen.

*Institut Chimique de Liège.*



## Untersuchung über Kobalt.

Von

HUGO REMMLER.

Bei einer genaueren Sichtung der in der Litteratur vorhandenen Mitteilungen über die Eigenschaften bekannter Kobaltverbindungen war es aufgefallen, daß dem Kobaltihydroxyd eine vollkommene Unlöslichkeit in wässerigem Ammoniak zugeschrieben wird;<sup>1</sup> nähere Prüfung zeigte jedoch, daß dieses nicht zutreffend ist. Allerdings scheint es, als ob beim Stehenlassen von frisch gefälltem und ausgewaschenem Kobaltihydroxyd anfänglich nichts in Lösung geht; aber nach Verlauf von ungefähr zwei Tagen zeigt die rote Farbe der Flüssigkeit die beginnende Auflösung des Kobalthydroxydes an. Die etwas lange Zeitdauer bis zum Sichtbarwerden der geringen Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Kobaltihydroxyd war Ursache, daß diese Einwirkung bisher übersehen worden ist. Verfasser kam nun einer Aufforderung der Herren G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT nach, sorgfältigst gereinigtes Kobaltmaterial durch langsame Einwirkung von Ammoniak auf Kobaltihydroxyd fraktioniert in Lösung zu bringen und die Atomgewichte der Metalle zu bestimmen, welche in den aufeinanderfolgend erhaltenen Lösungen vorhanden waren.

Das Atomgewicht des Kobalts ist allerdings schon häufig bestimmt worden, jedoch mit wechselnden Resultaten;<sup>2</sup> vor allem ist bis jetzt noch nicht durch eine zusammenhängende, größere Reihe von Versuchen gezeigt worden, daß das zu den Atomgewichtsbestimmungen verwendete Material in seinen einzelnen Teilen absolut homogen war. Man hat bei Untersuchungen über das Verbindungsgewicht einer größeren Anzahl von Elementen das für die Versuche erforderliche Material sicherlich nach bestem Wissen und mit möglicher Sorgfalt gereinigt, in vielen Fällen jedoch lediglich wechselnde Gewichtsmengen dieses Materiales zu den einzelnen Analysen verwendet.

---

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT 3, 442.

<sup>2</sup> Näheres siehe CL. ZIMMERMANN: Über die Atomgewichte des Kobalts und NICKELS: *Lieb. Ann.* 232, 325.

Anders ist man beispielsweise bei Äquivalentbestimmungen des Lanthans,<sup>1</sup> Thoriums,<sup>2</sup> Berylliums<sup>3</sup> und anderer seltener Elemente verfahren; dort hat man das vorliegende Material durch fraktionierte Krystallisation von Verbindungen oder durch fraktionierte Ausfällung, Auflösung oder Zersetzung von Salzen oder Hydroxyden in einzelne Anteile zerlegt und untersucht, ob alle Fraktionen des Materiales, oder eine gröfsere Zahl aufeinanderfolgender Fraktionen, das gleiche Verbindungsgewicht für das zu bestimmende Element ergaben. Streng genommen ist bei jeder Äquivalentbestimmung:

erstens ein derartiger Beweis für die Homogenität wenigstens eines Teiles des Ausgangsmateriales beizubringen und

zweitens durch sorgfältige Analyse dieses Teiles nach verschiedenen Methoden dann das Verbindungsgewicht des Elementes genau zu ermitteln.

Von dieser Aufgabe versuchte Verfasser beim Kobalt zunächst den ersten Teil zu lösen, und es sei im folgenden über die Resultate dieser Untersuchung berichtet.

Zur Darstellung des Ausgangsmateriales wurden 1200 Gramm Kobaltchlorür in möglichst wenig destilliertem Wasser gelöst, die filtrierte und erwärmte Lösung in einer grossen Porzellanschale mit drei Liter gesättigtem Bromwasser und dann mit Kalilauge unter fortwährendem Umrühren versetzt, bis deutlich alkalische Reaktion eintrat. Nach etwa zweistündigem Erwärmen wurde das gefällte Kobaltihydroxyd, welches nach Winkelblech der Formel  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ <sup>4</sup> entspricht, in einen grossen Glaszylinder gebracht und durch fünfzehnmalige Dekantation mit je sechs Liter Wasser möglichst von Chlorkalium befreit. Nach dem Filtriren wurde der Niederschlag mit noch weiteren Mengen kalten Wassers gewaschen, bis mittelst Silbernitratlösung nicht die geringste Spur Chlor mehr nachweisbar war. Darauf füllte man das erhaltene Kobaltihydroxyd in zwei grosse Glaskolben von je fünf Liter Inhalt ein und behandelte die ganze Masse mit 10 Liter Ammoniak, wobei der Kolbeninhalt häufig umgeschüttet wurde. In dieser Weise wurde eine Reihe von Auszügen gewonnen, und zwar wurde in den einzelnen Fällen

<sup>1</sup> B. BRAUNER: *Ber. d. K. Akad. d. Wiss.*, Wien (1885), 829—833.

<sup>2</sup> G. KRÜSS und L. F. NILSON: *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **20**, 1670.

<sup>3</sup> G. KRÜSS und H. MORAHT: *Lieb. Ann.* **262**, 58.

<sup>4</sup> GRAHAM-OTTO **4** [1], 923.



Ammoniak von verschiedener Konzentration angewandt. Die einzelnen, stets filtrierten Lösungen verdampfte man zur Trockene und reinigte die resultierenden Rückstände vor der Analyse mit der größten Vorsicht und Sorgfalt und zwar alle in ganz genau der gleichen Weise. Im ganzen habe ich 25 derartige ammoniakalische Auszüge vorgenommen, wobei ich das Kobaltihydroxyd ungefähr drei Viertel Jahr lang mit Ammoniak digerierte. Die Reinigung der Auszüge nahm man wie folgt vor:

Der Verdampfungsrückstand der ammoniakalischen Lösungen wurde mit reiner konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch sich eine reichliche Chlorentwicklung bemerkbar machte, die Säure verdampft und das salzsaure Salz in Wasser gelöst. Die filtrierte, mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung gab beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff nur einen geringen, aus Schwefelkupfer bestehenden Niederschlag, den man abfiltrierte. Die klare Flüssigkeit wurde vor dem Fällen mit Schwefelammonium jedesmal auf dem Wasserbad erwärmt und nach Abscheidung von Schwefel und anfangs eventuell nicht ganz ausgefallener Sulfide nochmals filtriert. Hierauf versetzte man das Filtrat mit viel Chlorammonium, neutralisierte mit Ammoniak, um schließlich überschüssiges, gelbes Schwefelammonium hinzuzufügen. Das gefällte und auf ein Filter gebrachte Kobaltsulfid wurde mit Schwefelammonium, dann mit kaltem Wasser gut gewaschen, bis die alkalische Reaktion vollständig verschwand. Zur Entfernung der Verunreinigungen durch andere Metalle der Schwefelammoniumgruppe, namentlich Eisen, extrahierte man das Sulfid zunächst mit vierprozentiger, später mit siebenprozentiger Salzsäure, und zwar so lange, bis das Filtrat nach der Oxydation mit Salpetersäure, Abrauchen der überschüssigen Säure, Versetzen der Lösung mit Rhodankalium und Ausschütteln mit Äther nicht mehr die so charakteristische Eisenreaktion gab, d. h. bis der Äther sich nicht mehr rot färbte. Nachdem die Salzsäure durch Wasser vollständig verdrängt war, wurde der Niederschlag getrocknet, vom Filter abgelöst und mit Königswasser oxydiert. Den beim Verdampfen der Säure bleibenden Rückstand nahm man mit Wasser auf, filtrierte und neutralisierte die Flüssigkeit mit etwas reiner Kalilauge, worauf, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, das Gemisch von Chlorkalium und Natriumnitrit zur Trennung des Kobalts vom Nickel hinzugefügt wurde. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen prüfte man mit dem Salzgemisch, ob die Fällung des Kobalts eine vollständige war. In diesem Falle wurde das Kobaltkaliumnitrit auf ein Filter gebracht, mit

einer zehnprozentigen Kaliumacetatlösung vollständig gewaschen, bei 110° getrocknet, vom Filter losgelöst und dann mit Salzsäure zersetzt. Nach dem Verdampfen der freien Säure löste man den Rückstand in Wasser auf, behandelte die Lösung von neuem mit Schwefelwasserstoff,<sup>1</sup> ferner mit Chlorammonium und Schwefelammonium, wie oben. Das gefällte Kobaltsulfid wurde dann wieder mit Schwefelammonium, Wasser, vier- und siebenprozentiger Salzsäure, darauf wieder mit Wasser gewaschen und schliesslich das getrocknete Sulfid mit Königswasser oxydiert. Der Rückstand der eingedampften sauren Flüssigkeit wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung, nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels, mit überschüssigem Ammoniak zur Trockene verdampft, um die vorhandene Schwefelsäure in Ammonsalze überzuführen. Das beim Glühen des Trockenrückstandes — es wurde zunächst auf der Asbestplatte, dann auf dem Gebläse circa eine halbe Stunde erhitzt — entstehende Kobaltoxyduloxyd wurde in Säure gelöst, die Lösung eingedampft, überschüssiges Ammoniak hinzugefügt, abermals getrocknet und verglüht und diese Operation dreimal wiederholt. Das schliesslich erhaltene Kobaltoxyduloxyd reduzierte man im Wasserstoffstrom und löste hierauf das so gewonnene Metall nochmals in reiner Salzsäure. Dabei zeigte sich bei einigen Präparaten eine Schwefelwasserstoffentwicklung, jedoch nur in sehr geringem Masse, so dass die vorhergehende Behandlung mit Ammoniak in den meisten Fällen genügt hatte, die Präparate völlig von Schwefel zu befreien. Durch Auflösen dieser Metalle in Salzsäure, Eindampfen und Reduktion des Chlorides, sowie durch eventuelle Wiederholung der Behandlung des Metalles mit Salzsäure, konnten die letzten noch vorhandenen Spuren von Schwefel entfernt werden. Die salzsaure Lösung der Metalle wurde dann abermals zur Trockene abgedampft, hierdurch eventuell geringe Mengen von Kieselsäure abgeschieden, der Verdampfungsrückstand mit Wasser aufgenommen, diese Lösung durch chemisch reines Filtrierpapier filtriert und zur Trockene verdampft. Durch mehrmaliges Eindampfen des resultierenden Kobaltchlorürs mit reiner, selbstdestillierter Salpetersäure, die frei von Schwefelsäure war, führte man dasselbe in Kobaltnitrat über, welches man verglühte. Nach

<sup>1</sup> Auch das reinste im Handel vorkommende Nitrit enthält Schwefelwasserstoffmetalle, wodurch ein erneuertes Einleiten von Schwefelwasserstoff erforderlich wurde.



dem Zerreiben des Glührückstandes wurde derselbe dann heftig über dem Gebläse bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. Das so erhaltene Kobaltoxyduloxyd lieferte beim Glühen im Kohlensäurestrom über dem Gebläse das zur Analyse benutzte Kobaltooxyd. So wurden die durch obige Behandlung mit Ammoniak erhaltenen fünfundzwanzig Kobaltfraktionen unter ganz den gleichen Versuchsbedingungen jede für sich gereinigt und hierbei die möglichst größte Sorgfalt im Arbeiten aufgewendet.

Die Methode, deren ich mich zur Atomgewichtsbestimmung des Kobalts bediente, ist im wesentlichen dieselbe, welche schon früher RUSSELL,<sup>1</sup> und dann später ZIMMERMANN<sup>2</sup> in Anwendung gebracht haben. Sie besteht darin, daß die Oxyde des Kobalts, welche beim Glühen verschiedener Kobaltverbindungen an der Luft entstehen, zuerst durch Erhitzen in indifferenten Gasen in Kobaltoxyd  $\text{CoO}$  übergeführt werden und letzteres dann durch Wasserstoff zu Metall reduziert wird; aus der Gewichtsabnahme der angewandten Substanz bei der Reduktion des Kobaltoxydes zu metallischem Kobalt ergibt sich dann das Atomgewicht des Metalles, bezogen auf Sauerstoff. Die bei den Versuchen angewandten Reagentien waren lediglich Kohlensäure und Wasserstoff.

Zur Darstellung des Kohlendioxydes kamen möglichst reiner Marmor und reine verdünnte Salzsäure zur Verwendung. Das entwickelte Gas wurde behufs Reinigung durch eine Lösung von Natriumkarbonat und durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet; hierauf gelangte dasselbe, um jede Spur von Sauerstoff zu entfernen, in eine lange Glasröhre, welche mit Kupferspiralen beschickt und in einem Verbrennungssofen zur Rotglut erhitzt ward. Endlich wurde das Gas durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Was den Wasserstoff betrifft, so wurde derselbe aus dem reinsten Zink des Handels und aus reiner verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch ein System von Waschflaschen geleitet, welche der Reihe nach Natronlauge, Silbernitrat, konzentrierte Permanganatlösung und konzentrierte Schwefelsäure enthielten. Hierauf passierte der Gasstrom eine 50 cm lange Schicht geglühten Kupfers. Letzteres hatte den Zweck, einerseits allen Sauerstoff, andererseits geringe, noch

<sup>1</sup> *Journ. chem. soc.* [2] 1, 51; *Lieb. Ann.* 126, 330.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* 232, 394.

vorhandene Mengen von Arsenwasserstoff, ferner Kohlenwasserstoffe, sowie mitgerissene Spuren von Säure zurückzuhalten. Schliesslich gelangte der Wasserstoff noch durch Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, sowie durch ein langes Phosphorsäureanhydridrohr, um vollständig trocken zur Verwendung zu kommen.

Dafs die Verschlüsse und Verbindungen der verschiedenen Gefäße u. s. w., welche die Gase zu durchstreichen hatten, mit möglichster Sorgfalt hergestellt und auf ihre Dichte geprüft worden waren, brauche ich nicht besonders zu erwähnen, ebensowenig, dafs die verschiedenen Gase entsprechend lange Zeit durch das System von Waschflaschen geleitet wurden, bevor man mit dem eigentlichen Versuch begann. Die Wägungen wurden durchgehends erst ausgeführt, nachdem der geglühte Tiegel eine Stunde im Wägezimmer gestanden hatte, und zwar nach dem Verfahren der Schwingungsbeobachtung und Interpolation.

Zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen wurde zunächst eine beliebige Menge des auf oben beschriebene Weise erhaltenen Kobaltoxyduloxydes in einem, bis zur Gewichtskonstanz ausgeglühten und gewogenen ROSESchen Tiegel im Kohlensäurestrom über dem Gebläse heftig geglüht und im Kohlensäurestrom erkalten gelassen. Die Überführung des Kobaltoxyduloxydes in Kobaltoxyd geht ziemlich schwierig vor sich, so dafs bisweilen ein fünf- bis sechsmaliges Glühen von je einer halben Stunde notwendig war, um Gewichtskonstanz zu erreichen.

Nachdem das Gewicht des Kobaltoxydes auf das Genaueste bestimmt war, wurde das Letztere im Wasserstoffstrom zunächst über einen einfachen BUNSENSchen Brenner, später über dem Gebläse erhitzt. Gewichtskonstanz trat in der Regel schon bei zweimaligem Glühen ein, nur selten war es nötig, das metallische Kobalt noch ein drittes Mal im Wasserstoffstrom eine halbe Stunde lang zu glühen.

---

### 1. Fraktion.

Der erste ammoniakalische Auszug wurde in der Weise erhalten, dafs man Ammoniak vom spez. Gewicht 0.960 mit Wasser zu gleichen Teilen drei Tage unter häufigem Umschütteln auf das Kobaltihydroxyd einwirken liess. Die mit dem Heber abgezogene und dann filtrierte Flüssigkeit war schwach rosa gefärbt und nahm beim Eindampfen eine etwas dunklere Nüance an. Beim weiteren Eindampfen



wurde sie misfarben, und es bildete sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine in den verschiedensten Farben schillernde Haut. Der Rückstand selbst war olivengrün-braun und wurde bei fortgesetztem Erhitzen schwarz; beim Auflösen in Salzsäure machte sich deutlich eine Chlorentwicklung bemerkbar. Der erste Auszug lieferte bei der Reinigung nach obigem Verfahren nur geringe Mengen reines Kobaltoxyduloxyd, so daß von einer Atomgewichtsbestimmung dieser Fraktion abgesehen wurde. Jedoch wurde annähernd die Zusammensetzung des Abdampfrückstandes eines solchen ersten ammoniakalischen Auszuges von Kobaltihydroxyd bestimmt.

In 100 Teilen wurden gefunden:

Co	55.93	59.28	—	56.80
O	23.11	24.19	—	—
NH <sub>3</sub>	2.15	2.14	2.31	2.2
H <sub>2</sub> O	18.61	18.14	—	—

Aus diesen Resultaten läßt sich keine Kobaltoxydammoniakverbindung einfacher Zusammensetzung ermitteln; auch ist es ja denkbar, daß beim Eindampfen, oder beim Erhitzen des Rückstandes, Zersetzung eingetreten ist. Jedenfalls ist bemerkenswerth, daß der auf dem Wasserbad erhitze Verdampfungsrückstand der ammoniakalischen Kobaltlösung noch Ammoniak enthält, sowie daß Kobalt als Oxyd vorhanden ist.

## 2. Fraktion.

Den zweiten Auszug stellte ich in der nämlichen Weise her wie den ersten, nur daß ich das verdünnte Ammoniak längere Zeit einwirken ließ. In dem Aussehen unterschied sich die jetzt erhaltene Lösung vom ersten Auszug durch eine etwas dunklere Farbe; die Erscheinungen beim Eindampfen und das Aussehen des Rückstandes waren die gleichen. Das Kobaltoxyd besaß eine bräunlich-graue Farbe, das Metall selbst war weißlich-grau glänzend.

0.09938 g CoO lieferten 0.07837 g Co

CoO : Co = 0.09938 g : 0.07837 g

„ : „ = 1.2680 : 1

Co : O = 3.7303 : 1

Co : H = 59.53 : 1

## 3. Fraktion.

Zum dritten Auszug wandte ich eine Mischung aus zwei Teilen Ammoniak vom spez. Gewicht 0.960 und einem Teil Wasser an, welche ich vier Tage einwirken ließ. Die Lösung war rosa gefärbt

und dunkler, als die beiden ersten Auszüge. In qualitativer Hinsicht bot dieser Auszug nichts bemerkenswertes; das Kobaltoxyd war ebenfalls bräunlich-grau, das Metall weißlich-grau glänzend.

0.15021 g CoO ergaben 0.11814 g Co

CoO : Co = 0.15021 g : 0.11814 g

" : " = 1.2714 : 1

Co : O = 3.6838 : 1

Co : H = 58.79 : 1

#### 4. Fraktion.

Der vierte Auszug, bei welchem Ammoniak in denselben Mischungsverhältnissen und unter denselben Bedingungen zur Anwendung kam, wie bei dem vorhergehenden, unterschied sich dem Aussehen nach von letzterem in keiner Weise. Das Oxydul war ebenfalls bräunlich-grau, das Metall weißlich-grau glänzend.

Aus 0.22062 g CoO erhielt ich 0.17360 g Co

CoO : Co = 0.22062 g : 0.17360 g

" : " = 1.2708 : 1

Co : O = 3.6920 : 1

Co : H = 58.92 : 1

#### 5. Fraktion.

Um den fünften Auszug zu gewinnen, liefs ich Ammoniak vom spez. Gewicht 0.960 unverdünnt mehrere Tage unter bisweiligem Umschütteln auf das Kobaltihydroxyd einwirken und erhielt so eine Lösung, welche dunkler rosa gefärbt war, als die vorhergehenden.

Aus 0.39011 g CoO bekam ich 0.30681 g Co

CoO : Co = 0.39011 g : 0.30681 g

" : " = 1.2711 : 1

Co : O = 3.6831 : 1

Co : H = 58.78 : 1

#### 6. Fraktion.

Der sechste Auszug wurde wie die fünfte Fraktion hergestellt.

0.28820 g CoO lieferten 0.22661 g Co

CoO : Co = 0.28820 g : 0.22661 g

" : " = 1.2718 : 1

Co : O = 3.6793 : 1

Co : H = 58.72 : 1



### 7. Fraktion.

Der siebente Auszug schien ein wenig dunkler, als der vorhergehende zu sein, in qualitativer Hinsicht verhielt er sich wie No. 6.

0.34304 g CoO ergaben 0.26968 g Co

CoO : Co = 0.34304 : 0.26968

" : " = 1.2720 : 1

Co : O = 3.6761 : 1

Co : H = 58.67 : 1

Die Auszüge 8—25 wurden ebenfalls durch Behandlung des Rückstandes mit Ammoniak vom spez. Gewicht 0.960 hergestellt, und zwar wurde die Digestion beim 8., 9., 10. Auszug je acht Tage, bei den späteren Auszügen je zehn Tage vorgenommen.

Die Bestimmungen der so erhaltenen Fraktionen lieferten für das Atomgewicht des Kobalts folgende Werte.

### 8. Fraktion.

CoO : Co = 0.43703 g : 0.34321 g

" : " = 1.2733 : 1

Co : O = 3.6581 : 1

Co : H = 58.38 : 1

### 9. Fraktion.

CoO : Co = 0.91477 g : 0.71864 g

" : " = 1.2727 : 1

Co : O = 3.6641 : 1

Co : H = 58.48 : 1

### 10. Fraktion.

CoO : Co = 0.63256 g : 0.49661 g

" : " = 1.2737 : 1

Co : O = 3.6528 : 1

Co : H = 58.30 : 1

### 11. Fraktion.

CoO : Co = 0.32728 g : 0.25701 g

" : " = 1.2734 : 1

Co : O = 3.6574 : 1

Co : H = 58.37 : 1

### 12. Fraktion.

CoO : Co = 0.38042 g : 0.29899 g

" : " = 1.2723 : 1

Co : O = 3.6717 : 1

Co : H = 58.60 : 1

13. Fraktion.

CoO : Co = 0.16580 g : 0.13027 g

" : " = 1.2727 : 1

Co : O = 3.6664 : 1

Co : H = 58.51 : 1

14. Fraktion.

CoO : Co = 1.01607 g : 0.79873 g

" : " = 1.2721 : 1

Co : O = 3.6750 : 1

Co : H = 58.65 : 1

15. Fraktion.

CoO : Co = 1.31635 g : 1.03545 g

" : " = 1.2712 : 1

Co : O = 3.6861 : 1

Co : H = 58.83 : 1

16. Fraktion.

CoO : Co = 0.91945 g : 0.72315 g

" : " = 1.2714 : 1

Co : O = 3.6839 : 1

Co : H = 58.79 : 1

17. Fraktion.

CoO : Co = 0.53100 g : 0.41773 g

" : " = 1.2711 : 1

Co : O = 3.6839 : 1

Co : H = 58.86 : 1

18. Fraktion.

CoO : Co = 0.82381 g : 0.64728 g

" : " = 1.2727 : 1

Co : O = 3.6666 : 1

Co : H = 58.52 : 1

19. Fraktion.

CoO : Co = 0.81139 g : 0.63754 g

" : " = 1.2728 : 1

Co : O = 3.6671 : 1

Co : H = 58.53 : 1

20. Fraktion.

CoO : Co = 0.76698 g : 0.60292 g

" : " = 1.2721 : 1

Co : O = 3.6749 : 1

Co : H = 58.65 : 1



21. Fraktion.

$$\text{CoO} : \text{Co} = 1.13693 \text{ g} : 0.89412 \text{ g}$$

$$" : " = 1.2715 : 1$$

$$\text{Co} : \text{O} = 3.6823 : 1$$

$$\text{Co} : \text{H} = 58.77 : 1$$

22. Fraktion.

$$\text{CoO} : \text{Co} = 2.00259 \text{ g} : 1.57495 \text{ g}$$

$$" : " = 1.2715 : 1$$

$$\text{Co} : \text{O} = 3.6828 : 1$$

$$\text{Co} : \text{H} = 58.78 : 1$$

23. Fraktion.

$$\text{CoO} : \text{Co} = 1.04629 \text{ g} : 0.82185 \text{ g}$$

$$" : " = 1.2721 : 1$$

$$\text{Co} : \text{O} = 3.6618 : 1$$

$$\text{Co} : \text{H} = 58.44 : 1$$

24. Fraktion.

$$\text{CoO} : \text{Co} = 0.48954 \text{ g} : 0.38466 \text{ g}$$

$$" : " = 1.2726 : 1$$

$$\text{Co} : \text{O} = 3.6676 : 1$$

$$\text{Co} : \text{H} = 58.53 : 1$$

25. Fraktion.

$$\text{CoO} : \text{Co} = 0.69152 \text{ g} : 0.54326 \text{ g}$$

$$" : " = 1.2729 : 1$$

$$\text{Co} : \text{O} = 3.6642 : 1$$

$$\text{Co} : \text{H} = 58.48 : 1$$

Um annähernd zu bestimmen, mit welcher Genauigkeit die Atomgewichte der vorliegenden 24 Kobaltpräparate ermittelt waren, wurde von drei beliebigen Fraktionen, das Atomgewicht der Metalle doppelt bestimmt und hierbei folgende Resultate erhalten:

	3. Frakt.	4. Frakt.	5. Frakt.
Bei der ersten Bestimmung für Co gef. Atomgewicht	58.793.	58.924.	58.784.
Bei der zweiten Bestimmung für Co gef. Atomgewicht	58.775.	58.951.	58.788.

Hieraus ist ersichtlich, daß die angewandte Methode mir stets gut übereinstimmende Resultate lieferte, die untereinander höchstens Differenzen in der zweiten Stelle hinter dem Punkt aufweisen, während die erste Decimale nicht durch Versuchsfehler beeinflusst

ist. Es besitzen also die in den verschiedenen Fraktionen befindlichen Kobaltmetalle in der That Atomgewichte, welche zwischen 59.5 und 58.3 schwanken, oder, wenn man die 2. Fraktion wegen der etwas geringeren Menge der zur Analyse angewandten Substanz vernachlässigt, Werte, welche zwischen 58.9 und 58.3 liegen. Es sind dieses Differenzen von 2.09%, beziehungsweise 1.02% des Kobaltatomgewichtes, welche nach obigen Versuchen nicht durch Analysenfehler hervorgerufen sind.

Auffällig erscheint es allerdings, dafs, wie aus folgender Tabelle:

Nummer der Fraktion	Gefundenes Atomgewicht	Nummer der Fraktion	Gefundenes Atomgewicht	Nummer der Fraktion	Gefundenes Atomgewicht
2	59.53	10	58.30	18	58.52
3	58.79	11	58.37	19	58.53
4	58.92	12	58.60	20	58.65
5	58.78	13	58.51	21	58.77
6	58.72	14	58.65	22	58.78
7	58.67	15	58.83	23	58.44
8	58.38	16	58.79	24	58.53
9	58.48	17	58.86	25	58.48

hervorgeht, die Werte von der zweiten bis zur zehnten Fraktion abnehmen und dann zuerst von Fraktion 10—15—18 oder 19, und ferner von 18 oder 19—22—25 ziemlich regelmässig anwachsen und dann wieder kleiner werden. Für die Entstehung einer derartigen Erscheinung können verschiedene Gründe vorliegen.

Ist ein Material, wie dieses für den vorliegenden Fall aus obiger Untersuchung hervorgeht, nicht homogen, so kann das Hydroxyd durch Ammoniak je nach Temperaturdifferenzen, wie sie während eines Jahres vorkommen, in verschiedenem Mafse angegriffen werden. Oder es kann eine solche Erscheinung auch in der Weise zu stande kommen, dafs von einem Gemisch zweier Hydroxyde der eine Bestandteil im angewandten Lösungsmittel eine andere Löslichkeit besitzt, als in einer Auflösung des zweiten Bestandtheiles im gleichen Lösungsmittel; es ist nicht absolut erforderlich, dafs von zwei verschieden löslichen Körpern zunächst unausgesetzt das Leichterlösliche neben wachsenden Mengen des Schwererlöslichen in Lösung geht. Ebensowenig krystallisiert in allen Fällen von zwei verschieden löslichen Substanzen zunächst der schwerer lösliche



Körper fortwährend aus, wobei sich demselben anwachsend größere Mengen des leichterlöslichen Körpers beimengen. Allerdings ist dieses der gewöhnliche Verlauf. Wir besitzen jedoch auch Ausnahmen, so beispielsweise bei der Trennung von Tantal, Niob und Titan nach MARIGNAC durch fraktionierte Krystallisation der Kaliumdoppelfluoride, bzw. Kaliumoxyfluoride dieser Elemente. Kaliumtantalfuorid —  $K_2TaF_7$  — ist in 180 Teilen Wasser löslich; Kaliumtitanfluorid —  $K_2TiF_6$  — löst sich in 80 Teilen Wasser, während das Kaliumnioboxyfluorid —  $K_2NbOFl_5$  — zu seiner Lösung nur 18 Teile Wasser bedarf. Das sind beträchtliche Löslichkeitsunterschiede. Läßt man ein Gemisch dieser drei Körper fraktioniert krystallisieren und bestimmt in den verschiedenen Fraktionen das Atomgewicht des säurebildenden Elementes (Ta, Ti, Nb), so findet man nach G. KRÜSS und L. F. NILSON zunächst in den ersten Krystallisationen Werte von 180, was ungefähr dem Atomgewichte des Tantals entspricht. In den folgenden Fraktionen fallen die Werte bis weit unter das Atomgewicht des Niobs, indem jetzt zumeist Titandoppelsalz auskrystallisiert ist. In weiteren Fraktionen steigt das Atomgewicht des säurebildenden Elementes durch Anreicherung von Niob in diesen Portionen, um dann in den letzten Fraktionen, welche beim Krystallisieren erhalten wurden, wiederum beträchtlich zu fallen. Es wurde nachgewiesen, daß dieses abermalige Sinken des Atomgewichtes darauf beruht, daß nach dem leichter löslichen Kaliumnioboxyfluorid noch beträchtliche Mengen des so sehr viel schwerer löslichen Titankaliumfluorides zur Ausscheidung kommen. Trotzdem das Titandoppelfluorid siebenmal so viel Wasser von 18° als das Nioboxyfluorid zur Auflösung bedarf, krystallisiert es aus einem Gemisch beider zum Teil zuerst, teilweise ganz zuletzt aus und verunreinigt die mittleren Krystallisationen nur wenig. Es beruht dieses darauf, daß Titanfluorkalium nach KRÜSS und NILSON in einer konzentrierten Lösung von Kaliumnioboxyfluorid weit löslicher als in reinem Wasser ist; auch MARIGNAC hatte Gelegenheit, ähnliche Beobachtungen zu machen. Vielleicht ist eine den angeführten Vorgängen ähnliche Erscheinung Grund für das wiederholte Fallen und Steigen des Kobaltatomgewichtes in den einzelnen Fraktionen.

Trotzdem jedes Material genau wie oben angeführt mit größter Sorgfalt dargestellt war und in demselben nach qualitativer Untersuchung weder Eisen noch Mangan, Nickel oder anderes nach den

üblichen Reaktionen nachgewiesen werden konnten, gelang es nicht, eine gröfsere, aufeinanderfolgende Reihe von Kobaltfraktionen mit solchen Atomgewichten zu erhalten, dafs die Werte derselben innerhalb der Versuchsfehler gleich waren. Es deckt sich dieses Resultat mit dem Ergebnis einiger qualitativer Versuche, aus welchen G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT<sup>1</sup> vor einiger Zeit folgerten, dafs nach bekannten Methoden sorgfältig gereinigtes Kobalt oder Nickel nicht einheitlich sind; in einer folgenden Abhandlung ist dieser Gegenstand eingehender erörtert.

*Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.*

---

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 11.



## Atomgewichtsbestimmungen von Nickel.

Von

GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT.

Vor einigen Jahren versuchten wir, die Verbindungsgewichte des Nickels und Kobalts genau festzustellen. Es stand uns durch die Arbeiten von CL. ZIMMERMANN<sup>1</sup> das für Atomgewichtsbestimmungen sorgfältigst gereinigte und benutzte Nickel und Kobalt zur Verfügung, desgleichen durch die Untersuchungen von G. KRÜSS<sup>2</sup> reines Gold von genau ermitteltem Äquivalent; nach der von CL. WINKLER<sup>3</sup> beschriebenen Methode<sup>4</sup> sollten die Atomgewichte dieser Metalle auf dasjenige des Goldes bezogen werden. Unter den von uns benutzten Versuchsbedingungen beobachteten wir hierbei, wie sich aus bisher für rein gehaltenem Nickeloxyd ein Oxyd abscheiden liefs, das auffallende Eigenschaften besafs; wir berichteten hierüber kurz in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 11. In einer zweiten Notiz in den Berichten<sup>5</sup> teilten wir mit, dafs gereinigtes Nickel in Teile mit niedrigerem und Teile mit höherem Atomgewicht als  $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.6$  zerlegbar war. Wie aus jener Mitteilung zu ersehen ist, beschränkten wir uns auf ungefähre Angaben jener Atomgewichte, denn trotz vieler Mühe war es nicht gelungen, die Körper soweit rein darzustellen, dafs irgendwie genauere Äquivalentbestimmungen vorgenommen werden konnten. Das war auch der Grund, weshalb wir in den beiden in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* veröffentlichten Mitteilungen den aus Nickel in geringer Menge abgeschiedenen Körper nicht mit einem besonderen Namen belegten; wir schrieben demselben weder ein bestimmtes Atomgewicht, noch bestimmte Stellung im System zu.

Da wir glaubten, dafs ein solches Ziel bei weiterer Untersuchung des Nickels zu erreichen sei, so wurden neben anderen Arbeiten auch diese Versuche fortgesetzt; dieselben haben bis jetzt nicht

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* **232**, 325. <sup>2</sup> *Lieb. Ann.* **238**, 241.

<sup>3</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* **6**, 22.

<sup>4</sup> Indem man Natriumgoldchloridlösung durch gewogene Mengen von Kobalt oder Nickel in Gold und die Halogenverbindungen dieser Elemente umsetzt.

<sup>5</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 2026.

dazu geführt, ein neues Element in reinem Zustande zu isolieren. Sie zeigten jedoch, daß die Homogenität eines Nickelmaterials auch dann noch nicht erwiesen ist, wenn man nach sorgfältiger Reinigung des Materiales durch Reduktion von Oxyd zu Metall im Wasserstoffstrom für das Metall das übliche Atomgewicht  $\overset{\text{II}}{R} = 58.6$  findet; es geht dieses aus der folgenden Mitteilung einiger Versuche über das Nickel hervor.

Bei einem Rückblick sieht man, wie zum mindesten fünfundzwanzig sorgfältig ausgeführte, umfangreiche Untersuchungen über die Atomgewichte des Kobalts und Nickels vorliegen;<sup>1</sup> die Atomgewichte weniger Elemente sind so oft einer Bestimmung unterworfen worden. Einmal waren es die Schwankungen zwischen den für diese Elemente gefundenen Werten, die immer wieder zu erneuten Versuchen aufforderten, andererseits bot es auch schon vor Aufstellung des periodischen Systems großes Interesse dar, festzustellen, ob die Atomgewichte zweier verschiedener Elemente gleich groß sein können oder nicht. Hatte man doch sonst die Erfahrung gemacht, daß die Werte für die Atomgewichte der Elemente stets um eine oder mehrere Einheiten von einander verschieden sind; lediglich Glieder der jetzigen achten Gruppe des natürlichen Systemes schienen Ausnahmen zu bilden. Jetzt wissen wir durch die Arbeiten von K. SEUBERT und anderen, daß auch die Atomgewichte der Elemente Osmium, Iridium, Platin, Gold sich um mehr als je eine Einheit voneinander unterscheiden, und so war man bis vor kürzerer Zeit nur in Bezug auf die Metalle Kobalt und Nickel geneigt, zwei Elementen gleiche Atomgewichte zuzuschreiben.<sup>2</sup> Es hatten gerade die Arbeiten, welche in Bezug auf Exaktheit das meiste Vertrauen fanden, diejenigen von W. J. RUSSELL,<sup>3</sup> sowie von CL. WINKLER,<sup>4</sup> für beide Elemente eine gleiche Zahl ergeben; allerdings war durch RUSSELL für Co und Ni ein  $\overset{\text{II}}{R} = 58.59$ , dagegen von CL. WINKLER für Co und Ni  $\overset{\text{II}}{R} = 59.13$ , oder 59.10, gefunden worden.

<sup>1</sup> Eine ausführliche Zusammenstellung aller bis 1883 in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen findet sich in der Arbeit: „Über die Atomgewichte des Kobalt und Nickel“ von CL. ZIMMERMANN, *Lieb. Ann.* **232**, 325.

<sup>2</sup> Vergleiche auch die Lehrbücher von ROSCOE und SCHORLEMMER, GMELIN-KRAUT, RICHTER nach den in den achtziger Jahren erschienenen Auflagen.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.* **126**, 330; *Journ. chem. Soc.* [2], **1**, 51.

<sup>4</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* **6**, 22.



Nach den zuletzt ausgeführten Bestimmungen dieser Elemente durch CL. ZIMMERMANN<sup>1</sup> ist jedoch ein Unterschied zwischen den Atomgewichten des Kobalts und des Nickels vorhanden, wie dieses nach den Prinzipien des periodischen Systems zu erwarten war. So sagt an späterem Orte auch CL. WINKLER: „das inzwischen erstandene Gesetz von der Periodizität der Elemente machte es nun allerdings wahrscheinlich, daß zwischen den Atomgewichten von Kobalt und Nickel eine kleine Abweichung besteht.“<sup>2</sup>

Immerhin blieb es höchst auffällig, daß die Atomgewichte des Kobalts und Nickels nicht von verschiedenen Autoren in wirklich gut übereinstimmender Weise ermittelt werden konnten, trotzdem diese Metalle leicht in großer Menge zugänglich sind, trotzdem zu den einzelnen Äquivalentbestimmungen beträchtliche Quantitäten zur Verwendung kommen konnten und auch schon eine Reihe der ausgezeichnetsten Forscher zum Teil jahrelange, mühevollen Arbeit zur Bestimmung gerade dieser Atomgewichte eingesetzt hatte. Diese auffällige Erscheinung war es, welche uns veranlaßte, wie oben erwähnt, eine günstige Gelegenheit zu benutzen, die Atomgewichte von Kobalt und Nickel auf dasjenige des Goldes zu beziehen. Es sei zugleich darauf hingewiesen, daß auch in einer Arbeit von G. SCHROEDER<sup>3</sup>, welche im Jahre 1889 im Laboratorium des Herrn Prof. FINKENER ausgeführt wurde, sich Daten bezüglich der Umsetzung von Natriumgoldchloridlösung mit Kobalt vorfinden.

SCHROEDER erhielt bei Anwendung von 2.5771 g Kobalt 5.5970 g Gold, was dem absonderlichen Atomgewicht von 60.38 für Co ( $\text{Au} = 196.7$ ) entspräche.

Ebenso wie die Ergebnisse unserer ersten Versuche<sup>4</sup>, so weicht auch dieses Resultat von früheren Resultaten CL. WINKLERS ab, und wir sind Herrn CL. WINKLER zu Dank verpflichtet, durch eine eingehende neuere Untersuchung: „Zur Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel“<sup>5</sup> auf einen wahrscheinlichen Grund für die Verschiedenheit des Ausfalles seiner und der unserigen Versuche über die Umsetzung von Goldchlorid-, bzw. Natriumgoldchlorid-Lösung mit Kobalt oder Nickel hingewiesen zu haben. WINKLER

---

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.*, **232**, 324.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 891.

<sup>3</sup> *Beiträge zur Kenntnis der Kobalt- und Nickeloxyde.*

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 11.

<sup>5</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 890.

macht darauf aufmerksam, daß Kobalt- und Nickel-Metalle, welche sich nicht in geschmolzenem, regulinischem Zustande befinden, alkalisch reagieren, diese Eigenschaft jedoch verlieren, wenn sie auf einer Kalkunterlage eingeschmolzen werden. Nicht regulinische und zugleich doch nicht alkalisch reagierende Metalle erhält man nach WINKLER durch Sublimation der sorgfältig dargestellten Chloride im Chlorstrom und darauffolgende Reduktion des Sublimates im Wasserstoffstrom.

Derartige Metalle verwendete WINKLER bei seinen Atomgewichtsbestimmungen und zeigte ferner, daß eine nicht normale Umsetzung zwischen Natriumgoldchlorid und Kobalt-Nickel-Metallen eintritt, sowie die Metalle alkalische Reaktion besitzen. In der That reagierten unsere, durch Fällen gereinigter Nickelsalzlösungen mit reinem Quecksilberoxyd,<sup>1</sup> Glühen des Niederschlages und Reduktion im Wasserstoffstrom erhaltenen Metalle alkalisch, desgleichen mehrere auf anderem Wege dargestellte Präparate.

Sucht man nach dem Grund, weshalb solche Nickelmetalle schwach alkalisch reagieren, so muß berücksichtigt werden, daß die alkalische Reaktion verloren geht, sowie man die Metalle auf Kalk einschmilzt; für letztere Erscheinung läßt sich auf zwei Wegen Aufklärung finden. Entweder ist fein verteiltes Nickel in Wasser, analog Blei, in ganz geringen Mengen löslich, und das Metall zeigt im regulinischen Zustande diese Erscheinung nicht, oder das Nickel enthält einen in Wasser spurenweise löslichen, schwach alkalisch reagierenden Bestandteil, der sich beim Einschmelzen vor dem Gebläse teilweise verflüchtigt, oder hierbei eine stabilere Verbindung mit dem Nickel eingeht.

CL. WINKLER ist der Ansicht, daß derartiges Nickelmaterial, wie es von CL. ZIMMERMANN und auch von uns benutzt worden war, „ohne Zweifel einen kleinen Alkaligehalt besessen habe“.<sup>2</sup> WINKLER stellte dann Kobalt- und Nickel-Metalle möglichst unter Ausschluss von Alkalien und durch schließliche Reduktion der gewonnenen Oxyde im Wasserstoffstrom dar und fand, daß auch diese Metalle alkalisch reagierten, teilte aber mit, daß sogar durch spektral-analytische Untersuchung das Alkali nicht mit Sicherheit

---

<sup>1</sup> Dasselbe hinterließ beim Verdampfen größerer Mengen in einer Platinschale nicht den geringsten Rückstand. Die Methode, Nickelsalze mit reinem Quecksilberoxyd zu fällen, war auch von CL. ZIMMERMANN angewandt worden.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 22, 896.



nachweisbar war, und dafs auch Calcium, Baryum, Strontium nicht in nennenswerter Menge zugegen sein konnten.<sup>1</sup> Auch durch diese Versuche war es demnach nicht möglich, die Natur der Substanz, welche dem metallischen Nickel alkalische Reaktion verleiht, zu erkennen; immerhin ist gerade dieser Körper vielleicht identisch mit demjenigen, welcher früher von uns beschrieben wurde.<sup>2</sup> Dieser Körper war nach dem Glühen noch minimal in Wasser löslich und reagierte auf schwach rosafarbenes, befeuchtetes Lackmuspapier deutlich alkalisch.<sup>3</sup> Da diese alkalisch reagierende Verunreinigung des Nickels, wenn auch in höchst geringem Grade, so doch in Wasser löslich ist, versuchten wir durch lang fortgesetztes Behandeln von Metall mit Wasser etwas greifbarere Mengen in Lösung zu bringen.

Mehrere Gramme, von CL. ZIMMERMANN für Atomgewichtsbestimmungen gereinigtes Nickel wurden fast ein Jahr lang mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, das über dem Metall stehende Wasser zeitweise erneuert und alle wässerigen Auszüge vereinigt. Die Auszüge wurden dann zur Ausscheidung von Kieselsäure wiederholt mit Salzsäure zur Trockene verdampft,<sup>4</sup> die grünlich gefärbte, saure Chloridlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat nach Zusatz grofser Mengen von Chlorammonium mit Ammoniumsulfhydrat gefällt. Das ausgefallene, schwarze Sulfid behandelte man lange Zeit mit 10—15%iger Salzsäure, oxydierte mit Salpetersäure, dampfte mit überschüssiger Schwefelsäure ein, so dafs man eine stark schwefelsaure Lösung erhielt, die noch etwas Salpetersäure zurückgehalten hatte. Die Flüssigkeit wurde mit freier Flamme erhitzt, die Masse beim Festwerden gut umgerührt und die überschüssige Schwefelsäure

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 897.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 11.

<sup>3</sup> Zu diesen Versuchen wurde stets nur solches Wasser verwendet, das aus Platinretorten frisch destilliert war.

<sup>4</sup> Das Nickel war in Porzellanschalen, bezw. in Kolben aus böhmischem Glas und nicht in Platingefäfsen mit Wasser digeriert. Hierbei konnte aufser der minimalen Wasserlöslichkeit eines Teiles des Metalles eventuell noch die Einwirkung verdünnter Alkalisilikatlösung auf das Metall gleichzeitig zur Wirkung kommen; ob eine solche jedoch überhaupt vorhanden ist, konnte nicht nachgewiesen werden. Jedenfalls löst sich Nickel nach WINKLERS und der Verfasser Versuche in Wasser, das aus Platingefäfsen destilliert war, und diese Wasserlöslichkeit mufste auch beim Digerieren von Metall mit Wasser in Porzellangefäfsen zur Geltung kommen.

abgeraucht, bis die Entwicklung weißer Dämpfe plötzlich schwächer zu werden begann. Dieses konnte als Zeichen dafür angesehen werden, daß nur mehr geringe Mengen von freier Schwefelsäure zugegen waren; zugleich konnte man sicher sein, durch derartiges Abtreiben der Schwefelsäure die letzten Spuren von Salpetersäure entfernt zu haben. Das rückständige, schwach saure Sulfat wurde in Wasser gelöst und die klare, schwach grünliche Lösung in einem HEMPEL - Exsiccator unter Phosphorpentoxyd zur Krystallisation gestellt. Nachdem der größte Teil des Sulfates auskrystallisiert und die überstehende, schwach saure Mutterlauge abgegossen war, wiederholten wir die Umkrystallisation aus Wasser in gleicher Weise noch zweimal, versetzten dann die konzentrierte, wässrige Lösung der Sulfatkrystalle mit Alkohol, durch welchen neutrales Metallsulfat ausgefällt wurde. Dieses wusch man mit absolutem Alkohol, bis derselbe schon einige Zeit nicht mehr die geringste saure Reaktion zeigte.

0.3955 g dieses Sulfates lieferten 0.1829 g Oxyd<sup>1</sup> und 0.3972 g BaSO<sub>4</sub>; nach den beiden letzteren Daten enthielt das Sulfat ein Metall mit  $\overset{\text{II}}{R}=91.1$ . Auch weitere geringere Portionen von neutralem Sulfat, welches aus den soeben erwähnten, sauren Mutterlaugen gewonnen war, lieferte ähnliche hohe Werte; dieselben waren noch etwas zu niedrig für den Fall, daß das aus schwach saurer Lösung mit Alkohol gefällte Sulfat geringe Schwefelsäuremengen eingeschlossen hatte. Als ferner ein aus obigen Nickelsulfaten gewonnenes Oxyd, das frei von basischem Sulfat und nach spektroskopischer Untersuchung frei von Kalium war, der Reduktion im Wasserstoffstrom unterworfen wurde, lieferten 0.1518 g Oxyd 0.1228 g Metall; hieraus berechnet<sup>2</sup> sich ein  $\overset{\text{II}}{R}=67.8$ .

<sup>1</sup> Zur Gewinnung des Oxydes wurde die verdünnte heiße Lösung des Sulfates mit geringem Überschufs von reiner Kalilauge längere Zeit gekocht, quantitativ filtriert und gewaschen, dann in Salzsäure gelöst und zur Entfernung von basischem Sulfat wiederholt in gleicher Weise mit Kalilauge gefällt. Alle Filtrate und Waschwässer von den Oxydfällungen wurden vereinigt, zunächst noch schwach alkalisch gelassen und eingedampft, um minime in Lösung gegangene Mengen von Hydroxyd auszuschcheiden und diese mit der Hauptmasse von Oxyd zu vereinigen und nach dem Glühen zur Wägung zu bringen.

Das Gesamtfiltrat von Hydroxyd wurde nach dem Ansäuern in üblicher Weise zur Schwefelsäurebestimmung verwendet.

<sup>2</sup> Bei der Berechnung dieser und aller folgenden Analysen wurde schon wegen bequemerer Rechnung O = 16 gesetzt.



Aus dem weiteren Verlauf dieser Untersuchung ist ersichtlich, daß die Bestimmung von Ni durch Überführung von Oxyd in Metall unter Erhitzen im Wasserstoffstrom zunächst zu niedrige Werte liefert, so daß im soeben besprochenen Metall ein Körper vorlag, der ein  $\overset{\text{II}}{\text{R}} > 67.8$  besitzt; das Verbindungsgewicht scheint nach diesen beiläufigen Bestimmungen zwischen 35 und 45 zu liegen, oder noch etwas höher zu sein.

Hierdurch war festgestellt, daß der aus dem Nickelmetall beim Kochen mit Wasser in höchst geringen Mengen in Lösung gehende Teil ein beträchtlich höheres Verbindungsgewicht besitzt, als für das gewöhnliche Nickel bisher angenommen ist. Der Hauptmasse des Nickels kommt also wahrscheinlich ein etwas unter den zumeist angenommenen Werten 58.6 — 58.8 liegendes Atomgewicht zu. Das Auskochen mit Wasser bewirkt keine quantitative Trennung und liefert höchst geringe Ausbeute. Auch wurde eine Reihe zeitraubender Versuche angestellt, Nickelhydroxyd fraktioniert mit Ammoniak zu lösen, oder ferner Nickelnitrate durch längeres Erhitzen partiell zu zersetzen; ebenso wurden größere Reihen von fraktionierten Hydroxydfällungen an gereinigten Nickelsalzlösungen durchgeführt. Stets wurde zu allen Versuchen sorgfältigst gereinigtes Nickelmaterial, dessen Atomgewicht zuvor ermittelt war, verwendet und dann immer das Atomgewicht der Teile des Ausgangsmateriales wieder bestimmt, sowie nur eine Operation mit dem Material vorgenommen war.

Im folgenden sei von einer größeren Anzahl derartiger Versuche eine Reihe wiedergegeben, welche besonders eigenartige Resultate ergab; sie beschäftigt sich mit einer fraktionierten Destillation des Nickels als Tetrakarbonylverbindung und den Atomgewichten der in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Metalle.

In den letzten Jahren ist das Nickel einem eingehenderen Studium unterworfen worden, als dieses seit Jahrzehnten der Fall gewesen; die wichtigste Entdeckung auf diesem Gebiete ist die Darstellung des Nickeltetrakarbonyls —  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  — durch LUDWIG MOND, C. LANGER und F. QUINCKE.<sup>1</sup> Es zeigte sich ferner, daß auch das Eisen<sup>2</sup> und demgemäß wohl auch noch andere, dem Nickel

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* (1890) 57, 749.

<sup>2</sup> Siehe: L. MOND und F. QUINCKE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1891) 24, 2248 und M. BERTHELOT, *Compt. rend.* (1891) 112, 1343.

verwandte Elemente beim Behandeln mit Kohlenoxyd flüchtige Kohlenoxydverbindungen liefern. Wir unterwarfen demnach sorgfältigst gereinigtes Nickelmetall im Kohlenoxydstrom einer fraktionierten Destillation und bestimmten die Atomgewichte der aus den einzelnen Destillaten gewonnenen Metalle.

Zu diesem Zweck wurde käufliches Nickelsalz zunächst gereinigt, indem man in die schwach saure Lösung stundenlang in der Kälte Schwefelwasserstoff einleitete, filtrierte und das Filtrat der gleichen Behandlung in der Wärme unterwarf. Das Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe wurde vom überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erhitzen befreit, dann beträchtliche Mengen Chlorammonium hinzugefügt, mit Ammoniak übersättigt, erwärmt und in die klare, alkalische, zuvor filtrierte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der erhaltene Sulfidniederschlag wurde von der Lösung abgesogen, etwas mit zwölfprozentiger Salzsäure gewaschen und dann zwei Tage lang zunächst durch Digestion, hierauf durch Waschen auf dem Filter mit zwölfprozentiger, etwas erwärmter Salzsäure behandelt, bis die ablaufende Säure nach dem Eindampfen in staubfreier Atmosphäre und Aufnehmen mit Wasser schon seit einigen Stunden keine Eisenrhodanreaktion mehr lieferte. Das jetzt noch rückständige Sulfid wurde nach Oxydation mit Königswasser und Eindampfen der Flüssigkeit in schwach saure Lösung übergeführt; dieselbe enthielt kein Mangan, Eisen oder andere Elemente der Schwefelammongruppe. Diese Lösung wurde mit Bromwasser übersättigt und mit verdünnter, reiner Kalilauge Nickeloxhydroxydhydrat, gemengt mit etwas Kobaltoxyd, ausgefällt; die Fällung wurde durch Dekantation so lange gewaschen, bis in der überstehenden Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Der Niederschlag enthielt jedoch noch Spuren von basischem Sulfat; er wurde deshalb nach dem Lösen in Salzsäure abermals in bromhaltender Lösung mit Kalilauge gefällt und gewaschen und diese Operation so oft wiederholt, bis nicht nur das Waschwasser, sondern auch der Niederschlag bei Untersuchung größerer Mengen sich als vollständig frei von Schwefelsäure erwies. Das Hydroxyd wurde nach langer Behandlung mit Wasser noch ausgekocht, bis im Niederschlag auch spektroskopisch kein Kalium mehr nachweisbar war, dann getrocknet, gegläht und zu den folgenden Versuchen verwendet. Geringe Mengen vorhandenen Kobaltoxydes liefs man dem Nickeloxyd beigemengt, da Kobalt beim Behandeln mit Kohlenoxyd sich nicht verflüchtigt und zunächst nur auf die Destillationsprodukte Rücksicht genommen wurde.



20 Gramm des in dieser Weise dargestellten, trockenen Nickel-oxydes wurden in einem schwer schmelzbaren Rohre nach MOND, LANGER und QUINCKE<sup>1</sup> bei niedriger Temperatur mit reinem, trockenem Wasserstoff reduziert und reines, trockenes Kohlenoxyd darüber geleitet; hierauf führte man abwechselnd Wasserstoff, sowie Kohlenoxyd durch das Rohr. Die austretenden, mit geringen Mengen von Kohlenoxydnickel beladenen Gase ließen wir mehrere WINKLERSche Absorptionsschlangen passieren, welche mit reinem Königswasser gefüllt waren, um die Gase wieder von Nickelkohlenoxyd zu befreien. Sowie nach längerem Durchleiten des Gases die vorgelegte Säure recht deutlich grün gefärbt war, entleerte man die Absorptionsgefäße, dampfte die sauren Lösungen zusammen ein, trocknete und reduzierte das rückständige Chlorid bei möglichst niedriger Temperatur im Schiffchen mittelst Wasserstoff bis zur Gewichtskonstanz. So wurde das Metall gewonnen, das beim Behandeln des angewandten Materiales im Kohlenoxydstrom zuerst überging; es wurde mit Destillat No. 1 bezeichnet. Das im Rohr zurückgebliebene Nickel wurde weiterhin in eben beschriebener Weise abwechselnd mit Wasserstoff und mit Kohlenoxyd behandelt und jeweils in Absorptionsschlangen, welche mit frischem Königswasser gefüllt waren, die übergehenden Anteile des Nickels zurückgehalten. Auf diese Weise wurden neun fernere Metallfraktionen, No. 2 bis No. 10, gewonnen.

Um die Atomgewichte der in diesen 10 Fraktionen vorliegenden Metalle zu bestimmen, versuchten wir anfangs, dieselben direkt auf Wasserstoff zu beziehen; dieser Weg wurde auch früher schon von W. J. RUSSELL eingeschlagen. Die vorliegenden Metalle waren durch Reduktion von Chlorid bei möglichst niedriger Temperatur erhalten und dann bei höherer Temperatur im Wasserstoff bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Dieselben wurden in abgewogenen Mengen unter Luftabschluß in Salzsäure zur Lösung gebracht in einem Apparat, aus welchem zuvor durch ungefähr zwölfstündiges Durchleiten von reiner Kohlensäure alle Luft vertrieben war. Den Wasserstoff führte man durch den ununterbrochenen Kohlensäurestrom vollständig in ein mit Kalilauge gefülltes Meßgefäß über. Trotz Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaßregeln fanden wir auf diesem Wege nicht das durchschnittlich angenommene Atomgewicht für Ni = 58.6, sondern Werte wie 57.7, 57.2, 57.06 und in einigen

<sup>1</sup> l. c

Fällen auch unter 57 liegende Atomgewichtswerte. Ergiebt sich bei diesen Bestimmungen infolge irgend eines Einflusses ein zu großes Wasserstoffvolumen, so findet man bei der Berechnung ein zu kleines Atomgewicht. In der That enthält nach unseren und anderer Autoren Versuchen das ziemlich kompakte, frisch reduzierte Nickel Wasserstoff, der das Gewicht des Metalles allerdings nicht in merkbarer Weise beeinflusst, jedoch das Volumen des aus dem Metall und Salzsäure entwickelten Wasserstoffes in meßbarer Weise vergrößern kann. So entwickelte frisch reduziertes Metall im Eudiometer über Quecksilber beim Erwärmen sichtbare, wenn auch nicht beträchtliche Mengen von Wasserstoff. Die Methode, das Atomgewicht des Nickels direkt auf Wasserstoff zu beziehen, schien deshalb nicht für unsere Zwecke geeignet zu sein; wir griffen wieder zurück auf die früher benutzte und auch in den Händen anderer Autoren scheinbar so bewährte Methode der Reduktion von Oxyd zu Metall und Beziehung des Atomgewichtes auf Sauerstoff. Es ergaben sich hierbei folgende, sehr merkwürdige Erscheinungen.

#### **Atomgewichtsbestimmungen der Metalle aus den Destillaten No. 1—10.**

##### **Analyse der 1. Fraktion.**

Das Material war nach Reduktion des Chlorides im Wasserstoffstrom zunächst viermal zur Bestimmung der äquivalenten Menge Wasserstoff benutzt worden. Hierbei hatte man das Metall in verdünnter, reiner Salzsäure, die beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ, gelöst, nach der Austreibung des Wasserstoffes die Chloridlösung unter Einhaltung von Vorsichtsmafsregeln gegen Staub eingedampft und den Rückstand nach dem Trocknen stets wieder durch Wasserstoff bei niederer Temperatur im Schiffchen zu Metall reduziert. Der Wasserstoff wurde in allen Fällen nach den in *Lieb. Ann.* 232, 304, angegebenen Vorschriften gereinigt, zum Teil auch noch nach WINKLERS Vorschlag über längere Schichten von glühenden Eisenspiralen geleitet.

Das Metall lösten wir dann in einer Salpetersäure auf, die selbst destilliert, frei von Schwefelsäure war und sich ohne Rückstand verflüchtigte, dampften zur Trockene ein und zersetzten das Nitrat sehr langsam durch ganz allmähliches Erhitzen, was man bei einiger Sorgfalt ohne jegliches Spritzen der Masse durchführen kann. Das Nitrat schmilzt, wird teigig und läßt die nitrösen Dämpfe unter



Bildung von großen Blasen, die durch sehr zähflüssige Häute gebildet werden, entweichen. Nachdem der Rückstand schwarz geworden, steigert man die Temperatur und erhitzt schliesslich stundenlang auf einem Wasserstrahlgebläse bis zur beginnenden Weissgluth. Hierdurch wird das Nitrat vollständig zersetzt, und es tritt Gewichtskonstanz ein; zugleich war in den auf diese Weise erhaltenen Produkten keine Spur von Salpetersäure mehr nachweisbar. So konnte quantitativ eingewogenes Metall in Oxyd übergeführt werden; es war dieses ein Weg, der früher zur Atomgewichtsbestimmung des Nickels nach der uns vorliegenden Litteratur noch nicht eingeschlagen worden ist. Bisher benutzte man stets das umgekehrte Verfahren, indem man gewogene Mengen von Oxyd durch Wasserstoff zu Metall reduzierte. Auf letzterem Wege erhielten wir mit dem Material aus Destillat No. 1 zunächst folgendes Resultat:

0.3722 g Oxyd lieferten 0.2926 g Metall;

Hieraus berechnet sich ein  $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.81$ .

Dann führten wir in angegebener Weise vom selben Metall eine gewogene Menge quantitativ in Oxyd über und erhielten aus:

0.5870 g Metall ..... 0.7471 g Oxyd.

$\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.66$ .

Dieses Oxyd lieferte quantitativ das angewandte Metall zurück:  
0.7471 g Oxyd ergaben bei der Reduktion 0.5870 g Metall;

$\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.66$ .

Es war dieses ein Beleg dafür, dass bei beiden Methoden, Überführung von Metall in Oxyd und von Oxyd in Metall, keine Versuchsfehler vorgekommen sind. Immerhin erschien es auffällig, dass bei der zuerst vorgenommenen Reduktion von Oxyd zu Metall sich für Ni ein Wert von 58.81 und bei dem zweiten, in gleicher Weise durchgeführten Versuche ein Atomgewicht von 58.66 für scheinbar dasselbe Material ergeben hatte. Es wurden deshalb auch die Metalle, welche aus den ferneren Nickelkohlenoxyd-Destillaten erhalten waren, in obiger Weise stets abwechselnd auf den beiden entgegengesetzten Wegen analysiert.

#### Analyse der 2. Fraktion.

Das aus dem zweiten Kohlenoxydestillat erhaltene Nickel war, ebenso wie Metall No. 1, schon wiederholt zu Versuchen, Metall

auf Wasserstoff zu beziehen, benutzt und deshalb einige Male in oben angegebener Weise von Chlorid in Metall übergeführt worden.

Die weiteren Analysen ergaben dann folgende Resultate:

0.6011 g Metall lieferten ..... 0.7659 g Oxyd;  $\frac{II}{R} = 58.36$ ;  
 0.7659 g Oxyd ergaben ..... 0.60085 g Metall;  $\frac{II}{R} = 58.25$ .

---

0.5961 g des soeben erhaltenen  
 Metalles ergaben ..... 0.7606 g Oxyd;  $\frac{II}{R} = 57.98$ ;  
 0.7606 g Oxyd lieferten ..... 0.5961 g Metall;  $\frac{II}{R} = 57.98$ .

#### Analyse der 3. Fraktion.

0.7988 g Metall lieferten ..... 1.0175 g Oxyd;  $\frac{II}{R} = 58.44$ ;  
 1.0175 g Oxyd gaben ..... 0.7984 g Metall;  $\frac{II}{R} = 58.30$ .

---

0.9913 g Metall lieferten ..... 1.2631 g Oxyd;  $\frac{II}{R} = 58.35$ ;  
 1.2631 g Oxyd „ ..... 0.99065 g Metall;  $\frac{II}{R} = 58.18$ .

---

0.9868 g Metall ergaben ..... 1.2582 g Oxyd;  $\frac{II}{R} = 58.18$ ;  
 1.2582 g Oxyd „ ..... 0.9868 g Metall;  $\frac{II}{R} = 58.18$ .

#### Analyse der 4. Fraktion.

0.4093 g Metall wurden übergeführt in 0.5193 g Oxyd;  $\frac{II}{R} = 59.53$ ;  
 0.5193 g Oxyd „ „ „ 0.4076 g Metall;  $\frac{II}{R} = 58.38$ .

Eine zweite Probe von Fraktion No. 4 ergab bei der Doppelanalyse ein gleiches Resultat; beide Metalle wurden vereinigt, gemeinschaftlich einmal von Chlorid in Metall übergeführt und weiteren Atomgewichtsbestimmungen unterworfen.

0.7216 g Metall gaben ..... 0.9200 g Oxyd;  $\frac{II}{R} = 58.19$ ;  
 0.9200 g Oxyd „ ..... 0.7215 g Metall;  $\frac{II}{R} = 58.16$ .

Die Differenz im Gewicht des zuletzt angewandten und wieder erhaltenen Metalles um  $\frac{1}{10}$  mg wurde als innerhalb der Versuchsfehler liegend betrachtet, weshalb wir von weiterer Atomgewichtsbestimmung dieses Materiales absahen.



### Analyse der 5. Fraktion.

Ein Teil des vorliegenden Metalles ergab aus:

0.3194 g Metall	0.4052 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 59.56;$
0.4052 g Oxyd	0.3179 g Metall;	$\frac{II}{R} = 58.26.$

Der andere Teil von Fraktion No. 5 lieferte gleiches Resultat. Nach einer gemeinschaftlichen Reduktion beider Teile von Chlorid zu Metall wurde gefunden:

0.5111 g Metall	0.6518 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 58.12;$
0.6518 g Oxyd	0.5111 g Metall;	$\frac{II}{R} = 58.12.$

### Analyse der 6. Fraktion.

0.4415 g Metall ergab	0.5623 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 58.48;$
0.5623 g Oxyd	0.4399 g Metall;	$\frac{II}{R} = 57.50.$

0.4350 g Metall lieferten	0.5556 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 57.71;$
0.5556 g Oxyd	0.4350 g Metall;	$\frac{II}{R} = 57.71.$

### Analyse der 7. Fraktion.

0.7752 g Metall lieferten	0.9831 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 59.66;$
0.9831 g Oxyd	0.7724 g Metall;	$\frac{II}{R} = 58.65.$

0.7667 g Metall ergaben	0.9765 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 58.47;$
0.9765 g Oxyd	0.7646 g Metall;	$\frac{II}{R} = 57.73.$

0.7558 g Metall ergaben	0.9639 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 58.11;$
0.9639 g Oxyd	0.7557 g Metall;	$\frac{II}{R} = 58.07.$

### Analyse der 8. Fraktion.

Während die Metalle aus den Destillaten 1—7 zunächst einige Male benutzt waren, um das Verhältnis von Metall zu Wasserstoff ausfindig zu machen, und dann erst in Oxyd und von Oxyd zu Metall übergeführt wurden, bestimmten wir die Atomgewichte der Fraktionen 8, 9 und 10 auf letzterem Wege direkt, sowie die Metalle

nach dem Eindampfen der Königswasserlösungen und Reduktion der Chloride im Wasserstoffstrom konstantes Gewicht angenommen hatten.

Angew. Metall = 0.4555 g, gef. Oxyd = 0.5756 g;  $\frac{II}{R} = 60.68$ ;

„ Oxyd = 0.5756 g, „ Metall = 0.4538 g;  $\frac{II}{R} = 59.61$ .

---

Angew. Metall = 0.4456 g, gef. Oxyd = 0.56765 g;  $\frac{II}{R} = 58.42$ ;

„ Oxyd = 0.56765 g, „ Metall = 0.4451 g;  $\frac{II}{R} = 58.11$ .

---

Angew. Metall = 0.44415 g, gef. Oxyd = 0.5663 g;  $\frac{II}{R} = 58.18$ ;

„ Oxyd = 0.5663 g, „ Metall = 0.4438 g;  $\frac{II}{R} = 57.97$ .

---

Angew. Metall = 0.4423 g, gef. Oxyd = 0.5642 g;  $\frac{II}{R} = 58.06$ ;

„ Oxyd = 0.5449 g, „ Metall = 0.4272 g;  $\frac{II}{R} = 58.07$ .

---

#### Analyse der 9. Fraktion.

Angew. Metall = 0.2508 g, gef. Oxyd = 0.3174 g;  $\frac{II}{R} = 60.25$ ;

„ Oxyd = 0.3174 g, „ Metall = 0.2491 g;  $\frac{II}{R} = 58.35$ .

Nachdem das soeben erhaltene Metall nochmals qualitativ nach der Nitratmethode in Oxyd übergeführt und dann wieder zu Metall reduziert war, ergab eine fernere quantitative Bestimmung die folgenden Werte:

Angew. Metall = 0.2467 g, gef. Oxyd = 0.3148 g;  $\frac{II}{R} = 57.96$ ;

„ Oxyd = 0.3148 g, „ Metall = 0.2467 g;  $\frac{II}{R} = 57.96$ .

---

#### Analyse der 10. Fraktion.

Angew. Metall = 0.3918 g, gef. Oxyd = 0.4976 g;  $\frac{II}{R} = 59.25$ ;

„ Oxyd = 0.4976 g, „ Metall = 0.3904 g;  $\frac{II}{R} = 58.27$ .

---

Angew. Metall = 0.3891 g, gef. Oxyd = 0.4961 g;  $\frac{II}{R} = 58.18$ ;

„ Oxyd = 0.4961 g, „ Metall = 0.3891 g;  $\frac{II}{R} = 58.18$ .

---

Aus dieser zusammenhängenden Reihe von Atomgewichtsbestimmungen sieht man, wie die so zuverlässig scheinende Methode



der Reduktion von Oxyd zu Metall keineswegs unbedingt zuverlässige Resultate liefert. Die Untersuchung aller Fraktionen ergab bei Ausführung der ersten Doppelanalysen stets eine Gewichtsabnahme des angewandten Metalles; es wurden weniger Gramm Metall bei der Reduktion des Oxydes erhalten, als zur Darstellung des Oxydes angewandt waren. Gewichtsverluste bis über 2 Milligramm wurden beobachtet, und es ist nicht möglich, daß solche Differenzen durch mangelhafte Ausführung der Versuche hervorgerufen wurden. Die zu den Bestimmungen angewandten Metalle waren stets sorgfältigst bis zur Gewichtskonstanz im Wasserstoffstrom reduziert, eine Einwirkung von Flammgasen auf die Metalle bei der Reduktion ferngehalten, sowie durch Einschaltung eines fein durchlochten Platinsiebes in den Reduktionstiegel dafür Sorge getragen, daß der in den Tiegel eintretende Gasstrom von Wasserstoff sich sanft über das Oxyd verteilte und nichts vom Oxyd fortführte. Die obigen Versuche enthalten selbst die besten Belege für die sorgfältige Ausführung der Bestimmungen, indem die von den Analysen der einzelnen Fraktionen stets zuletzt ausgeführten Versuche fast ohne Ausnahme exakt dieselbe Menge Metall bei der Reduktion des Oxydes lieferten, wie zur Darstellung des Oxydes angewandt war. Es ergibt sich in diesen Fällen also auch stets dasselbe Atomgewicht, ob man nun Metall in Oxyd verwandelt, oder das Umgekehrte vornimmt; dieses war bei den ersten Analysen der obigen Fraktionen stets nicht der Fall.

Beim Glühen des Oxydes bis zur Gewichtskonstanz konnten wir keinerlei Anzeichen für Verflüchtigung von Oxyd wahrnehmen; hieraus folgte zunächst, daß die quantitative Überführung von Metall in Oxyd das wirkliche Äquivalent, bzw. Atomgewicht des vorliegenden Metalles ergab.

Bei der Reduktion von Oxyd im Wasserstoffstrom sah man jedoch das austretende Gas mit einer eigentümlich rot-violetten, äußerst schwach leuchtenden Flamme brennen; es verflüchtigten sich bei solchen Reduktionen innerhalb ein bis zwei Stunden einige Zehntel Milligramm Substanz, weshalb die Flammenfärbung zu schwach war, um mit Sicherheit spektroskopisch untersucht werden zu können. Immerhin war diese Erscheinung, wie obige Analysen zeigen, sicher durch die Wage verfolgbar.

Nachdem die Überführung von Metall in Oxyd und die Reduktion des letzteren im Wasserstoffstrom mehrfach wiederholt war, schien bei abermaliger Reduktion von Oxyd der austretende Wasserstoff

immer noch schwach rötlich-violett, jedoch noch weniger intensiv als bei der ersten Reduktion, zu brennen. Jedenfalls ist zu berücksichtigen, daß die Überführung von Metall in Oxyd, wobei keine Verflüchtigung eintrat, zunächst höhere Werte für  $\bar{R}$  als späterhin ergab, nachdem ein Teil des Materiales im Wasserstoffstrom flüchtig gegangen war. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß in dem überdestillierenden Kohlenoxydnickel eine schwer entfernbare Beimengung irgend eines anderen Körpers vorhanden war, dessen Metall unter der Voraussetzung der Verbindungsform  $\bar{R}O$  ein höheres Atomgewicht als 58.5 besitzt und in höchst geringem Grade bei der Reduktion von Oxyd im Wasserstoffstrom flüchtig ist.

Bei Äquivalentbestimmungen kann man mit Sicherheit nachweisen, ob von einem oder mehreren Decigramm Metall ein Milligramm, oder auch nur einige Zehntel Milligramm flüchtig gehen. Schwerlich wird man jedoch bei Untersuchung anorganischer Verbindungen durch Siedepunktsbestimmungen stets feststellen können, ob eine destillierbare Substanz, wie das Kohlenoxydnickel, durch geringe Mengen eines anderen Körpers verunreinigt ist oder nicht, man müßte denn ganz beträchtliche Quantitäten der flüchtigen Verbindung zur Verfügung haben. Man denke beispielsweise an die Darstellung von Tantal- und Titan-Verbindungen, zu deren Trennung man sich am besten immer noch der MARIGNACschen Methode der Krystallisation von Fluorsalzen bedient, obgleich Tantalchlorid bei  $241.6^{\circ}$  und Titanchlorid schon bei  $136^{\circ}$  siedet. Trotz der mehr als  $100^{\circ}$  betragenden Differenz der Siedepunkte der Chloride können diese Körper durch fraktionierte Destillation nicht von einander getrennt werden; das Tantalchlorid verflüchtigt sich beträchtlich schon gut  $100^{\circ}$  unterhalb seines Siedepunktes und geht mit dem Titanchlorid konstant über. Noch undurchführbarer ist auf diesem Wege beispielsweise eine Trennung von Niob und Titan, da Niobchlorid trotz eines Siedepunktes von  $240^{\circ}$  schon bei  $125^{\circ}$  anfängt sich zu verflüchtigen, und Nioboxchlorid sogar unterhalb seines Schmelzpunktes vollständig verdampft.

Der konstante Siedepunkt, wie man ihn an einigen Hundert Gramm einer destillierbaren anorganischen Verbindung beobachtet, ist noch kein sicherer Beleg dafür, daß nicht mit dem Hauptprodukt geringe Mengen einer Substanz, die weit unter ihrem Siedepunkt flüchtig ist, konstant mit übergehen.

Bei Untersuchung der oben beschriebenen 10 Fraktionen hinterblieb



schliesslich zumeist ein Metall vom ungefähren Atomgewicht 58.1. Entweder kann man annehmen, dass irgend eine flüchtige Beimengung bei der angewandten Versuchstemperatur im Wasserstoffstrom quantitativ sich verflüchtigt hat, und dass das zurückbleibende Nickel ein Element mit dem Atomgewicht 58.1 ist. Oder es tritt unter den benutzten Versuchsbedingungen ein Gleichgewichtszustand nach einiger Zeit ein, und bei beträchtlich höherer Temperatur würde abermals teilweise Verflüchtigung des Metalles stattfinden. — Die Untersuchung der Nickelkohlenoxydfractionen deutete ferner darauf hin, dass bei fortschreitender Destillation etwas mehr von dem im Wasserstoff flüchtigen Anteile übergeht. So wiesen besonders die

letzten Fractionen anfangs ein hohes  $\overset{\text{II}}{R}$  bei Überführung von Metall in Oxyd auf, und vor allem fiel hier das Atomgewicht bei Überführung von Oxyd in Metall verhältnismässig schnell; es hatte den Anschein, als ob sich ein Körper mit höherem Gewicht im Rückstand etwas angehäuft hatte. Wir untersuchten deshalb das Metall, welches nach Ausführung obiger 10 Kohlenoxyddestillationen noch im Rohre zurückgeblieben war. Dasselbe enthielt entsprechend den Angaben von L. MOND vornehmlich Kobalt und ausserdem noch einen Teil des angewandten, nach oben mitgeteilter Methode<sup>1</sup> gereinigten Nickels.

Das Metall wurde in schwacher Salzsäure gelöst, geringe Flocken von Kohle und von aufgenommener Kieselsäure abgeschieden, die Lösung mit überschüssigem Cyankalium und einigen Tropfen Salzsäure gekocht. Durch Hinzufügen von Bromwasser wurde dann in fünf Fractionen gefällt; die lange ausgewaschenen Niederschläge erwiesen sich als vollständig kobaltfrei und wurden von den letzten Mengen Alkalisalz befreit, indem man das getrocknete Oxyd bei möglichst gelinder Wärme zu Metall reduzierte und dieses mit Wasser bis zum Verschwinden der letzten Spuren von Kaliumsalz auskochte. Die Metalle wurden dann im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Die 1. Fällung, welche in dieser Weise aus dem Rückstand der Kohlenoxyddestillationen erhalten wurde, lieferte bei der Atomgewichtsbestimmung folgende Werte:

0.3903 g Metall ergab 0.4938 g Oxyd;  $\overset{\text{II}}{R} = 60.34$

0.4938 g Oxyd „ 0.3887 g Metall;  $\overset{\text{II}}{R} = 59.17.$

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 2, 242.

Die 5. Fällung aus dem Rückstand der Kohlenoxydestillation ergab aus:

0.0620g Metall.....0.0775g Oxyd;  $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 64.00$

0.0775g Oxyd .....0.0618g Metall:  $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 62.98.$

Der Rückstand von der Nickelkohlenoxydestillation enthielt also in der That ein  $\overset{\text{II}}{\text{R}} > 58.6$ . Es steht dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit der Mitteilung, welche wir zuletzt über das Nickel machten.<sup>1</sup> Auch die in jener Abhandlung mitgeteilten Versuche ergaben, gleich den oben beschriebenen Auskochungen<sup>2</sup> von Nickel mit Wasser, daß das gereinigte Nickel vom gewöhnlichen Atomgewicht 58.6, welches Metall uns als Ausgangspunkt diente, einen Körper mit beträchtlich höherem Atomgewicht in geringen Mengen enthält.

Ob diese Erscheinungen veranlaßt werden durch die Anwesenheit irgend eines bekannten selteneren Elementes, von welchen geringe Beimengungen in verschiedenen Fällen nur schwierig wirklich vollständig vom Nickel entfernt werden können, oder ob sie durch das Vorhandensein eines unbekannten Elementes bewirkt werden, liefs sich durch obige Versuche nicht feststellen. Dieselben zeigten jedoch, daß das Nickel ein Atomgewicht besitzt, welches wahrscheinlich nicht gröfser als 58.1 ist.

Ohne Zweifel kann man durch Reinigung eines Nickelmaterials verhältnismäfsig leicht zu einem Metall gelangen, welches bei der Reduktion von Oxyd zu Metall ein Atomgewicht von 58.4, 58.5 oder auch 58.6 — 58.8 aufweist. So haben auch L. MOND, C. LANGER und FR. QUINCKE,<sup>3</sup> als sie das Atomgewicht eines Teiles des als Kohlenoxydverbindung übergehenden Metalles bestimmten, die Zahl 58.5 für Nickel erhalten. Man ist bisher bei Atomgewichtsbestimmungen ja häufig so vorgegangen, daß man lediglich beliebige, wechselnde Mengen eines gereinigten Atomgewichtsmaterials zu den einzelnen Bestimmungen verwendete. In irgendwie zweifelhaften Fällen darf man sich jedoch dieses bequemerer Weges nicht bedienen, sondern muß die Erfahrungen verwerten, welche vornehmlich bei Untersuchung seltener Elemente gemacht worden sind. Für das gereinigte Material, das zur Untersuchung dienen

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 2027.

<sup>2</sup> Siehe pag. 239—241 dieser Mitteilung.

<sup>3</sup> Journ. chem. soc., (1890), **58**, 749.



soll, ist zunächst durch Fraktionierung nach verschiedensten Methoden und viele sorgfältige Äquivalentbestimmungen der einzelnen Fraktionen der Beweis der Einheitlichkeit beizubringen, d. h. in unserem Falle, daß das Material in allen Teilen ein Nickel von gleichem Verbindungsgewicht enthält. Dann erst ist für ein derartiges Material das Äquivalentgewicht in üblicher Weise nach mehreren Methoden möglichst exakt zu ermitteln, nachdem man zugleich eingehendst die Zuverlässigkeit der anzuwendenden Methoden geprüft hat.

Die oben mitgeteilte Untersuchung über das Nickel ist ein Versuch, in dieser Richtung vorzugehen.

Zugleich möchten wir die Gelegenheit benutzen, um auf zwei Veröffentlichungen von P. SCHÜTZENBERGER hinzuweisen, da in denselben ähnliche Versuche mitgeteilt sind, wie auch wir sie im Laufe der Nickeluntersuchung angestellt haben. SCHÜTZENBERGER zeigte im vergangenen Jahre,<sup>1</sup> daß bei der Reduktion von Nickelchlorid im Wasserstoffstrom ein Teil des Metalles zugleich mit der entstehenden Salzsäure flüchtig ging.

Er sprach die Vermutung aus, daß bei dieser Reaktion geringe Mengen einer flüchtigen Verbindung  $\text{NiH}_2$ , oder  $\text{NiHCl}$ , oder  $\text{NiCl}_3$  ( $\text{HCl}$ ) entstehen. Auch wir beobachteten vor längerer Zeit beträchtliche Verflüchtigung bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Nickelchlorid und können die von SCHÜTZENBERGER beschriebene Erscheinung bestätigen. Zur Auslegung derselben ist vielleicht in Betracht zu ziehen, daß W. SPRING<sup>2</sup> vor kurzem gezeigt hat, wie bei der Reduktion von Nickelchlorid durch Wasserstoff in der Hitze ein Teil des entstehenden Metalles im Moment der Reduktion sich in einer Art von „allotropischem“ Gaszustand befindet. Vielleicht werden geringe Mengen des im Gaszustand befindlichen Metalles durch den überschüssigen Wasserstoff mechanisch mit fortgeführt,<sup>3</sup> oder es wird trotz der Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff die Bildung einer der von SCHÜTZENBERGER vermuteten Verbindungen erleichtert, weil Gelegenheit zur Einwirkung von Salzsäuregas auf Nickel im Gaszustande gegeben ist.

<sup>1</sup> *Compt. rend.*, **113**, 177—179.

<sup>2</sup> *Diese Zeitschr.* **1**, 240.

<sup>3</sup> Es ist bekannt, wie schwer in manchen Fällen auch sehr verschiedenartige Gase wirklich quantitativ voneinander zu trennen sind.

Nach einer zweiten, vor kurzem erschienenen Mitteilung<sup>1</sup> stellte SCHÜTZENBERGER Nickeloxyd durch Erhitzen von Sulfat dar und ermittelte das Nickelatomgewicht durch vollständige Reduktion solchen Oxydes. War das Oxyd bei Rotglut dargestellt, so lieferte es bei der Reduktion ein  $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{ca. } 58.5$ , wurde es dagegen bis zur Weißglut erhitzt, dann gewogen und reduziert, so ergab es ein  $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 60.0$ . SCHÜTZENBERGER giebt der ersteren Zahl den Vorzug, da nach seinen Versuchen bei Rotglut erhitztes Nickeloxyd Sauerstoff verliert, wenn es ohne Beeinflussung reduzierender Flammengase zur Weißglut erhitzt wird.

Sauerstoffverlust konnten wir durch irgend eine direkte Methode nicht bestätigen, möchten jedoch darauf hinweisen, daß ein Oxyd, welches durch schwaches Glühen von Nickelsalz dargestellt ist, zumeist ein feines Pulver bildet, das häufig hygroskopisch ist, daß dagegen Nickeloxyd beim Erhitzen auf Weißglut zusammenbackt und dann weniger hygroskopisch und exakter wägbare ist. Sicherlich tragen auch die Beobachtungen von SCHÜTZENBERGER dazu bei, zur allmählichen Erreichung eines unanfechtbaren Atomgewichtswertes für das Nickel zu verhelfen.

*Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.*

---

<sup>1</sup> *Compt. rend.*, **114**, 1149—1154.



## Ueber Pentahalogenverbindungen der Alkalimetalle

von H. L. WELLS und H. L. WHEELER,  
nebst ihrer Krystallographie von S. L. PENFIELD.<sup>1</sup>

Mit 7 Figuren im Text.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Alkali-Trihalogenide<sup>2</sup> gelangten wir auch zu den Verbindungen  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ ,  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  und  $\text{KCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ . Das Kaliumsalz ist schon lange von FILHOL<sup>3</sup> beschrieben worden. Dieser Autor stellte auch den Körper  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  dar und erhielt eine ähnliche Magnesiumverbindung, wahrscheinlich von der Zusammensetzung  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{J} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Aber er machte keine weiteren Versuche, in gleicher Weise die analogen Salze des Natriums und anderer bekannter Metalle darzustellen.

Aus dem besonderen Verhalten des Cäsium-Tribromids und Trijodids, welches in den früheren<sup>4</sup> Abhandlungen erwähnt wurde, ging hervor, daß noch ein höheres Bromid resp. Jodid existieren müsse. Letztere wurden nun als Pentahalogenide identifiziert.

Im Zusammenhang mit diesen Körpern haben wir außerdem das Natrium- und Lithium-Analogon von FILHOL's Salz dargestellt. Diese unterscheiden sich von allen anderen Polyhalogenverbindungen, welche wir untersucht haben, durch ihren Gehalt an Krystallwasser.

Eine große Zahl anderer Alkali-Pentahalogenide ist theoretisch möglich; aber wir konnten, obgleich wir zahlreiche Versuche zur Darstellung der am meisten versprechenden Verbindungen durchführten, nicht zu dem gewünschten Ziele gelangen. Es mag darauf hingewiesen werden, daß wir besondere Anstrengungen machten, ein Kalium- und Rubidium-Pentajodid zu erhalten.



Der Körper bildet sich in unreinem Zustand als eine schwarze, gegen 73° erstarrende Flüssigkeit, wenn man Cäsiumtrijodid mit heißem Wasser, oder festes Jod mit einer heißen Lösung von Cäsiumjodid behandelt. Alle künstlichen Gemische von Cäsiumtrijodid und

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 1. 85 und 93, sowie 97.

<sup>3</sup> Journ. Pharm. 25. (1839). 431.

<sup>4</sup> Diese Zeitschr. 1. 93, 97.

Jod, welche von  $\text{CsJ}_4$  bis  $\text{CsJ}_9$  in der Zusammensetzung variierten, schmelzen durchweg bei der gleichen Temperatur von ungefähr  $73^\circ$ . Daraus geht hervor, daß die Zusammensetzung der schwarzen Flüssigkeit nicht durch ihren Schmelzpunkt kontrolliert werden kann.

Cäsiumtrijodid, welches in Alkohol spärlich löslich ist, wird sehr viel leicht löslicher in diesem Lösungsmittel bei Gegenwart von zwei Atomen Jod auf ein Molekül des Salzes. Eine analog bereitete, sehr konzentrierte Lösung giebt beim Abkühlen Krystalle des Pentajodides, aber ein weit besseres Produkt wird erhalten, wenn man über Schwefelsäure eindunstet, wobei ein kleiner Überschufs von Jod angewandt wurde, um den Verlust durch Verdampfen auszugleichen. Die Krystalle sind gut ausgebildet und besitzen eine glänzend schwarze Farbe. Sie können von Jod-Krystallen, welche sich manchmal bei Anwendung eines zu grofsen Überschusses dieser Substanz abscheiden, leicht unterschieden werden durch ihre Sprödigkeit sowohl, wie durch ihre Form. Der Körper schmilzt unscharf bei  $73^\circ$ . An der Luft verliert er Jod ungefähr so rasch, wie Jod selbst sich verflüchtigt. Er enthält weder Wasser noch Alkohol.

Drei Proben der Krystalle, welche rasch zwischen Papier getrocknet wurden, gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Dargestellt durch Abkühlen.	Durch Verdampfung; verschiedene Produkte.	Berechnet für $\text{CsJ}_5$ .
Cäsium	15.20	20.96 16.02	17.32
Jod	—	—	82.68

#### $\text{CsBr}_5$ .

Wenn eine konzentrierte Lösung von Cäsiumbromid mit einem grofsen Überschufs von Brom aufgeschüttelt wird, so findet keine Abscheidung von Cäsiumtribromid statt, wie in jenem Fall, in welchem man die hierfür theoretische Menge Brom verwendet. Ein grofsen Teil des Cäsiumbromides geht in dem flüssigen Brom in Lösung, und sobald eine genügende Menge von Cäsiumbromid aufgenommen ist, wird die Farbe der Flüssigkeit heller als die des Broms selbst.

Eine in dieser Weise dargestellte Lösung von Cäsiumbromid in Brom überliefs man der freiwilligen Verdampfung unter  $0^\circ$ . Schliesslich schied sich eine dunkelrote feste Substanz aus, welche zur Analyse bei der gleichen Temperatur zwischen Papier geprefst wurde. Nachdem das anhaftende Brom entfernt war, gab die Substanz sehr rasch dampfförmiges Brom ab.



	Gefunden.	Berechnet für $\text{CsBr}_5$ .
Cäsium	29.93	24.95
Brom	—	75.05

Die Analyse stimmt mit der Formel  $\text{CsBr}_5$  so gut, als bei der grossen Unbeständigkeit der Verbindung erwartet werden konnte.

### $\text{CsCl} \cdot \text{ClJ}_3$ .

Diese Substanz läßt sich darstellen durch Auflösen von 40g Cäsiumchlorid in einem Gemisch von 600 ccm Wasser und 200 ccm konzentrierter Salzsäure, welchem 30g Jod (ein Atom) zugegeben worden, und Durchleiten von Chlor bis zur Sättigung.

Während der Operation wird die Temperatur hinreichend hoch erhalten, um jede der etwa ausfallenden gelben Verbindungen wieder aufzulösen; schliesslich kühlt man zum Krystallisieren ab. Die Anwendung von Salzsäure verhindert eine gleichzeitige Bildung, resp. Fällung eines sauren Cäsiumjodates.

	Gefunden.	Berechnet für $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ .
Cäsium	32.44	33.09
Chlor	34.79	35.32
Jod	31.11	31.59

Die Krystalle haben eine blaß orangegelbe Farbe. Sie bilden dünne Prismen, welche gewöhnlich in paralleler Richtung in Form plattenähnlicher Gruppen angeordnet sind. Der Körper ist nur spärlich in Wasser löslich und kann daraus unter geringer Zersetzung umkrystallisiert werden. An der Luft ist er fast vollkommen beständig. Beim Erhitzen wird er augenscheinlich umgewandelt in  $\text{CsCl} \cdot \text{ClJ}$ , denn er schmilzt in der offenen Kapillare wie diese Substanz bei  $238^\circ$  (unkorrigiert).

### $\text{RbCl} \cdot \text{ClJ}_3$ .

Der Körper kann bequem bereitet werden, wenn man 40g Jod zu einer fast gesättigten Lösung von 38g Rubidiumchlorid hinzufügt und durch die Flüssigkeit Chlor bis zum Vorwalten des letzteren hindurchleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich durch die eintretende Reaktion, und beim Abkühlen erhält man grofse orangegelbe Platten.

	Gefunden.	Berechnet für $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ .
Rubidium	24.12 23.63	24.11
Chlor	39.00 —	40.05
Jod	35.31 —	35.83

Die Verbindung ist löslich in Alkohol und wird von Äther nicht angegriffen. Beim raschen Erhitzen in der offenen Kapillare schmilzt sie unter teilweiser Zersetzung bei  $213^{\circ}$  (unkorrigiert) und wird gegen  $270^{\circ}$  vollkommen weiß. Diese Zahlen stimmen durchaus mit dem Schmelzpunkt und der Temperatur des Weißwerdens von  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ , so daß sicherlich zunächst ein Verlust von zwei Atomen Chlor eintritt, bevor weitergehende Zersetzung stattfindet. In Anbetracht dieser Thatsache ist es bemerkenswert, daß, wenn zwei Proben von  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  und  $\text{RbCl} \cdot \text{ClJ}$  nebeneinander der Luft während dreier Monate ausgesetzt werden, die Verbindung mit größerem Chlor-Gehalt fast vollständig zersetzt ist, während die andere beinahe unverändert bleibt. Es ist daher wahrscheinlich, daß  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt, indem  $\text{Cl}_3\text{J}$  als Ganzes entweicht, wogegen beim Erhitzen eine andere Zersetzung Platz greift.

#### *$\text{KCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ .*

Diese Verbindung, welche FILHOL zuerst beschrieb, ist dargestellt worden wegen eines genaueren Studiums ihrer Krystallform. Sie wird leicht erhalten nach der bei der entsprechenden Rubidium-Verbindung angegebenen Methode. Die beim Abkühlen sich auscheidenden Krystalle haben die Form sehr dünner Nadeln, aber durch Verdampfen ihrer Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich dickere, für Messungen brauchbare Prismen.

	Gefunden.	Berechnet für $\text{KCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ .
Kalium	11.98	12.66
Chlor	45.31	46.10
Jod	42.50	41.23

#### *$\text{NaCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .*

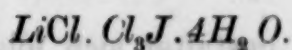
Um diesen Körper darzustellen, werden Chlornatrium und Jod in den berechneten Mengen mit so viel Wasser, daß es auch beim Erwärmen zur Auflösung des Chlornatriums nicht genügt, zusammengebracht; hierauf leitet man bei gelinder Wärme Chlor bis zur Sättigung durch die Mischung und filtriert die noch warme Flüssigkeit. Das Filtrat giebt beim Abkühlen auf niedere Wintertemperatur ein Haufwerk dünner Nadeln; durch Abdampfen im Exsiccator erhält man jedoch bessere Krystalle. Letztere lieferten, nach raschem Trocknen zwischen Papier, bei der Analyse folgende Resultate:



	Gefunden.	Berechnet für $\text{NaCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
Natrium	7.17	7.01
Chlor	42.92	43.29
Jod	38.23	38.71
Wasser	12.84 <sup>1</sup>	10.97

Das Wasser bestimmte man durch direktes Wägen im Chlorcalciumrohr, wobei die Halogene durch ein erhitztes Gemenge von Bleioxyd und Bleichromat zurückgehalten wurden.

Der Körper wird an der Luft rasch zersetzt. Er schmilzt langsam zwischen 70 und 90° und wird gegen 115° weifs. Starker Alkohol, sowie Äther zersetzen ihn.



Man stellt es dar durch Zugeben von 60 g Jod zu einer heifs gesättigten Lösung von 20 g Lithiumchlorid in verdünnter Salzsäure, Sättigen mit Chlor und Abkühlen. Eine grofse Menge von langen, gelben Nadeln wurde erhalten. Beim Verdunsten der Mutterlauge im Exsiccator schieden sich gröfsere Prismen ab.

	Gefunden.	Berechnet für $\text{LiCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
Lithium	2.03	2.16
Chlor	39.96	39.94
Jod	37.54	36.77
Wasser	20.93	—
		20.68

Läfst man die Substanz an der Luft liegen, so zerfließt sie rasch unter Bildung einer gelben Flüssigkeit. Letztere verliert nach und nach ihre Farbe, indem schliesslich eine Lösung von Lithiumchlorid zurückbleibt. Der Körper schmilzt zwischen 70 bis 80° und wird weifs gegen 180°. Die Krystalle dieser Verbindung wurden nicht gemessen.

#### Krystallographische Eigenschaften.

Das Krystall-System von  $\text{CsJ}_5$  ist triklin. Durch langsames Verdunsten seiner Lösung im Exsiccator resultierten Krystalle von fast 10 mm Durchmesser. Krystalle von zwei Darstellungen wurden untersucht; bei der einen herrschte der in Fig. 1 gezeigte Habitus vor, während die Krystalle der zweiten etwas mehr modifiziert waren, wie in Fig. 2 und 3.

<sup>1</sup> In einer besonderen Portion bestimmt.

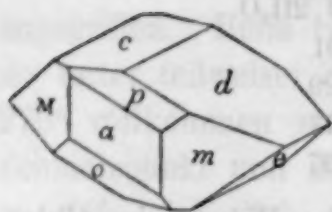


Fig. 1.

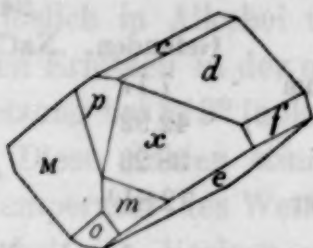


Fig. 2.

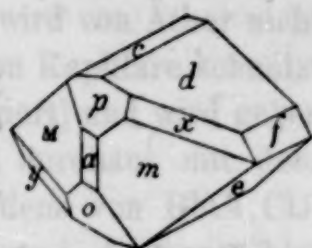


Fig. 3.

Beobachtete Formen sind:

$a, 100, i\bar{i}$	$d, 011, 1\bar{i}'$	$o, \bar{3}11, 3\bar{3}'$
$c, 001, O$	$f, 041, 4\bar{i}'$	$x, 341, -4\frac{1}{2}'$
$m, 110, I'$	$e, 0\bar{2}1, 2\bar{i}$	$y, 341, 4\frac{1}{2}'$
$M, 1\bar{1}0, I$	$p, 311, -3\bar{3}'$	

Das Axen-Verhältnis gestaltet sich folgendermaßen:

$$\bar{a}:\bar{b}:\bar{c} = 0.9890:1:0.42765$$

$$\alpha = 96^\circ 56' \quad \beta = 89^\circ 55\frac{1}{2}' \quad \gamma = 90^\circ 21\frac{1}{2}'$$

Die Krystalle gaben im Goniometer gute Reflexionen. In den folgenden Tabellen sind die Messungen, welche als Grundlage gewählt wurden, mit einem Sternchen bezeichnet:

Gemessen.	Berechnet.	Gemessen.	Berechnet.
$a \wedge c, 100 \wedge 001 = 90^\circ 2'$		$c \wedge m, 001 \wedge 110 = 85^\circ 8'$	$85^\circ 9'$
$m \wedge M, 110 \wedge 1\bar{1}0 = 89^\circ 47'$		$c \wedge M, 001 \wedge 1\bar{1}0 = 85^\circ 7'$	$85^\circ 7\frac{1}{2}'$
$a \wedge m, 100 \wedge 110 = 44^\circ 43'$		$e \wedge m, 0\bar{2}1 \wedge 110 = 65^\circ 9'$	$65^\circ 3'$
$c \wedge e, 001 \wedge 0\bar{2}1 = 43^\circ 26'$		$e \wedge M, 0\bar{2}1 \wedge 110 = 65^\circ 8'$	$65^\circ 18'$
$e \wedge d, 0\bar{2}1 \wedge 011 = 65^\circ 25'$		$d \wedge m, 011 \wedge 110 = 70^\circ 3'$	$70^\circ 2'$
$a \wedge M, 100 \wedge 1\bar{1}0 = 45^\circ 4'$	$45^\circ 4'$	$d \wedge M, 011 \wedge 1\bar{1}0 = 70^\circ 6'$	$70^\circ 4'$
$a \wedge e, 100 \wedge 0\bar{2}1 = 90^\circ 6'$	$90^\circ 16'$	$p \wedge m, 311 \wedge 110 = 40^\circ 41'$	$40^\circ 41'$
$a \wedge d, 100 \wedge 011 = 89^\circ 57'$	$89^\circ 54'$	$f \wedge d, 041 \wedge 011 = 32^\circ 30'$	$32^\circ 37\frac{1}{2}'$
$a \wedge p, 100 \wedge 311 = 41^\circ 18'$	$41^\circ 19'$	$x \wedge m, 341 \wedge 110 = 25^\circ 46'$	$25^\circ 44\frac{1}{2}'$
$a \wedge o, 100 \wedge \bar{3}11 = 41^\circ 31'$	$41^\circ 25'$	$y \wedge M, 341 \wedge 1\bar{1}0 = 25^\circ 56'$	$25^\circ 52'$

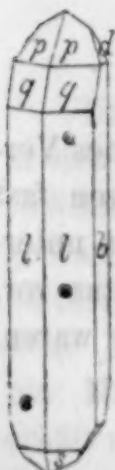


Fig. 4.

Das  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  krystallisiert monoklin. Bei zahlreichen Krystallisationen wurde dieses Salz immer in Nadeln erhalten, welche manchmal eine Länge von über 20 mm und den Habitus in Fig. 4 besaßen.

Beobachtete Formen:

$b, 010, i\bar{i}$	$p, 212, -1\bar{2}$	$s, \bar{2}11, 2\bar{2}$
$l, 210, i\bar{2}$	$q, 211, -2\bar{2}$	$d, 041, 4\bar{i}$

Das Axen-Verhältnis ist folgendes:

$$\bar{a}:\bar{b}:\bar{c} = 0.9423:1:0.4277, \beta = 100 \wedge 001 = 86^\circ 20'$$



Gemessen. Berechn.		Gemessen. Berechn.	
$l \wedge l, 210 \wedge \bar{2}10 = 50^\circ 22'$		$l \wedge s, \bar{2}10 \wedge \bar{2}11 = 28^\circ 35'$	$28^\circ 34'$
$l \wedge p, 210 \wedge 212 = 44^\circ 51'$		$p \wedge p, 212 \wedge \bar{2}12 = 32^\circ 59'$	$33^\circ 2'$
$p \wedge s, 212 \wedge \bar{2}11 = 106^\circ 35'$		$p \wedge b, 212 \wedge 010 = 73^\circ 31'$	$73^\circ 29'$
$l \wedge q, 210 \wedge 211 = 27^\circ 3'$	$27^\circ 7'$	$b \wedge d, 010 \wedge 041 = 31^\circ 0'$	$30^\circ 21'$

Das Krystall-System von  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  ist monoklin. Dieses Salz wurde sehr oft umkrystallisiert, wobei es immer in Platten von manchmal über 20 mm Breite, aber selten 1 mm Dicke zurückblieb. Den Habitus zeigt Fig. 5.

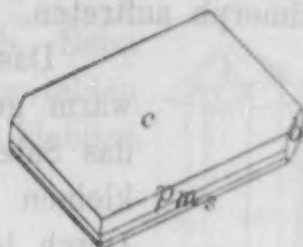


Fig. 5.

Beobachtete Formen:

$b, 010, i-i$	$m, 110, I$	$s, \bar{1}11, 1$
$c, 001, O$	$p, 111, -1$	

Das Axen-Verhältnis ist folgendes:

$$a : b : c = 1.1390 : 1 : 1.975, \beta = 100 \wedge 001 = 67^\circ 6\frac{1}{2}'$$

Gemessen.		Gemessen. Berechnet.	
$c \wedge m, 001 \wedge 110 = 74^\circ 26'$		$c \wedge s, 001 \wedge \bar{1}11 = 82^\circ 12'$	$82^\circ 15'$
$c \wedge p, 001 \wedge 111 = 55^\circ 20'$		$s \wedge m, \bar{1}11 \wedge \bar{1}10 = 23^\circ 20'$	$23^\circ 19'$
$p \wedge p, 111 \wedge \bar{1}11 = 76^\circ 21'$		$p \wedge m, 111 \wedge 110 = 19^\circ 5'$	$19^\circ 6'$

Im Polarisations-Mikroskop zeigen die Blättchen Auslöschung parallel ihren Diagonalen. Im konvergenten Licht ist das Ringsystem nicht sichtbar, aber ein dunkler Balken kreuzt das Feld in der Richtung der Symmetrie-Ebene zum Beweis, daß das Clinopinacoid Ebene der optischen Axen.

Der Krystall-Habitus und die Axen-Verhältnisse von  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  und  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  sind derart verschieden, daß alle Versuche, irgend welche Ähnlichkeit oder mathematische Beziehung aufzufinden, fehlgeschlagen müssen. Wir haben uns bemüht, eine etwa vorhandene, versteckte Beziehung zu entdecken, indem wir verschiedene Krystallisationen von Lösungen, welche beide Salze enthielten, untersuchten. So wurde jede Form für sich oder ein Gemisch von beiden erhalten, aber es konnten keine Krystalle einer intermediären Form beobachtet werden. Eine ungemischte Krystallisation vom Habitus und den Winkeln des  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  enthielt ungefähr sechzehn Prozent von  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ , während in einer anderen vom Habitus und den Winkeln des  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  gegen elf Prozent von  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  vorhanden war.

Diese Resultate zeigen, daß isomorphe Mischungen jeder Form darstellbar sind, abhängig von dem Vorherrschen des einen oder anderen Salzes; hierbei führt uns das Nichtvorhandensein einer intermediären Form oder mathematischer Beziehungen zwischen den beiden Arten von Krystallen auf den Gedanken, daß die Verbindungen dimorph auftreten.

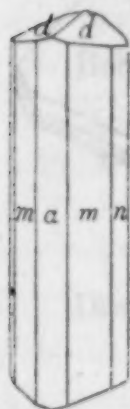


Fig. 6.

Das  $\text{KCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  krystallisiert monoklin. Wenn man eine warm gesättigte Lösung krystallisieren läßt, resultiert das Salz meistens in feinen nadelförmigen, und zwar zu kleinen Krystallen, um gemessen werden zu können. Durch langsames Verdunsten im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur erhält man aber gedrungene Prismen von über 20 mm Länge und 2 mm Durchmesser, welche den Habitus in Fig. 6 besitzen. Dieselben gaben ausgezeichnete Reflexion und ließen sich bei niedriger Temperatur ( $0^\circ$ ) ohne Schwierigkeit messen.

Beobachtete Formen sind:

$a$ , 100, $i\bar{i}$	$n$ , 120, $i\bar{2}$
$m$ , 110, $I$	$d$ , 023, $\frac{2}{3}i$

Das Axen-Verhältnis beträgt, wie folgt:

$$a : b : c = 0.9268 : 1 : 0.44725, \beta = 100^\circ 00' 18''$$

Gemessen.		Gemessen. Berechnet.	
$m \wedge m$ , 110 $\wedge$ $\bar{1}\bar{1}0 = 85^\circ 22'$		$a \wedge d$ , 100 $\wedge$ 023 = $84^\circ 32'$	
$d \wedge d$ , 023 $\wedge$ 023 = $33^\circ 3'$		$n \wedge n$ , 120 $\wedge$ $\bar{1}20 = 56^\circ 58'$	$56^\circ 56'$

Die Stellung und die Krystall-Symbole, welche für dieses und das entsprechende Cäsium-Salz in Anwendung kamen, wurden so gewählt, um eine Ähnlichkeit der Axen-Verhältnisse darzulegen. Beide Salze gleichen sich im prismatischen Habitus, aber die Formen, welche sie zeigen, sind bei beiden durchaus verschieden. Wenn wir nicht diese Ähnlichkeit in den Axen-Verhältnissen darlegen wollten, könnte die Krystallographie beider Salze etwas vereinfacht werden, indem man dem oberen Doma  $d$  die einfacheren Indices 011 gibt und das Prisma wie die Pyramiden des Cäsium-Salzes als zum Ganzen gehörig betrachtet, anstatt diese zu der makrodiagonalen Reihe zu rechnen.

Die wasserfreien Pentahalogenide der Alkalimetalle bilden keine wohl definierte krystallographische Reihe, obgleich Beziehungen zwischen drei derselben vorhanden sind, welche uns mehr als nur



zufällig erscheinen. Diese Ähnlichkeit geht aus der folgenden Tabelle hervor:

CsCl.Cl <sub>3</sub> I monoklin	$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.9423 : 1 : 0.4277, \beta = 86^\circ 20'$
KCl.Cl <sub>3</sub> I „	$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.9268 : 1 : 0.44725, \beta = 84^\circ 18'$
CsI <sub>2</sub> triklin	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.9890 : 1 : 0.42765 \\ a = 96^\circ 56', \beta = 83^\circ 55\frac{1}{2}', \gamma = 90^\circ 21\frac{1}{2}' \end{array} \right.$

Das NaCl.Cl<sub>3</sub>J.2H<sub>2</sub>O krystallisiert rhombisch. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösung im Exsiccator bilden sich Krystalle von über 10 mm Länge und dem Habitus in Fig. 7.

Beobachtete Formen sind:

$b, 010, i-i$	$p, 111, 1$
$m, 110, I$	$d, 021, 2-i$

Das Axen-Verhältnis beträgt:

$$a : \bar{b} : \bar{c} = 0.6745 : 1 : 0.5263.$$

Die Krystalle wurden bei einer 0° nahe liegenden Temperatur gemessen und gaben ausgezeichnete Bilder.

Gemessen.	Gemessen.	Berechnet.
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}\bar{1}0 = *68^\circ 0'$	$m \wedge b, 110 \wedge 010 = 56^\circ 0'$	$56^\circ 0'$
$m \wedge p, 110 \wedge 111 = *46^\circ 44'$	$b \wedge d, 010 \wedge 021 = 43^\circ 29'$	$43^\circ 32'$

Sheffield Scientific School, April 1892.

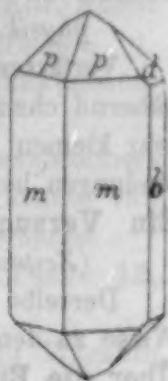


Fig. 7.

## Referate.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

**Chemische Laboratoriumsversuche**, von A. VON KALECSINSZKY. (*Zeitschr. physik. chem. Unterr.* 5, 25—27.)

Verfasser beschreibt einen einfachen Destillierapparat zur Herstellung annähernd chemisch reinen Wassers, sodann ein Wassergebläse, welches nur einen sehr kleinen Wasserdruck erfordert, endlich eine Vorrichtung für luftdichte Verbindungen bei Anwendung der Quecksilberluftpumpe. Hofmann.

**Ein Versuch über die Darstellung des Wassergases**, von R. LÜPKE. (*Zeitschr. physik. chem. Unterr.* 5, 118—123.)

Derselbe gestattet, das in der Technik angewandte Verfahren in einfacher Weise zu demonstrieren. Hofmann.

**Über die Einwirkung des Schwefels bei Gegenwart von Wasser auf die Salze mehrbasischer Säuren**, von J. B. SENDERENS. (*Bull. soc. chim.* (1892), [3], 7, 511—516.)

Ebenso wie Verfasser früher (*Bull. soc. chim.* 6, 800) in dem Grade und in der Geschwindigkeit der Zersetzung von Salzen einbasischer Säuren durch Schwefel und Wasser einen Maßstab für die Acidität derselben verschiedenen Basen gegenüber gewann, so gelingt es ihm jetzt bei den mehrbasischen Säuren, auf dieselbe Weise die wechselnde Stärke der sauren Gruppen festzustellen. So läßt sich z. B. nachweisen, daß in den Trialkaliphosphaten die eine Hälfte Alkali fest, die andere locker gebunden ist, während in den entsprechenden Erdalkaliphosphaten  $\frac{2}{3}$  der Base fest und  $\frac{1}{3}$  weniger fest gebunden ist. Die Untersuchung, welche sich auf eine ganze Reihe von Salzen mehrbasischer Säuren und ihre Zersetzungsprodukte erstreckt, kann hier im einzelnen nicht wiedergegeben werden. Rich. Jos. Meyer.

**Über die Affinitätsgrößen der Säuren**, von EUGEN LELLMANN und JOHANNES SCHLIMMANN. (*Lieb. Ann.* 270, 208—235.)

Verfasser bestimmen dieselben, indem sie m. Oxyanthrachinon als Normalsäure in alkoholischer Lösung auf die Baryum- resp. Kaliumsalze der zu untersuchenden Säure wirken lassen und auf spektrophotometrischem Wege ermitteln, wieviel Oxyanthrachinon und wieviel zugesetztes Salz unverändert geblieben sind. Die hieraus nach dem GULDBERG-WAAGESchen Gesetz ermittelten Konstanten:

$$\sqrt{\frac{(\text{Salz der Säure}) \times (\text{Oxyanthrachinon})}{(\text{Oxyanthrachinonsalz}) \times (\text{Säure})}} = \text{Konstante, zeigen vielfach keinen}$$

Parallelismus mit den nach dem elektrischen Verfahren ermittelten Werten, weshalb Verfasser allen bisher ermittelten Affinitätsgrößen die ihnen zugeschriebene allgemeine Gültigkeit absprechen. Hofmann.

**Photometrische Untersuchungen**, von O. LUMMER und E. BRODHUN. (*Zeitschr. Instr.-Kunde* 12, 132—139.)

Verfasser beschreiben ein neues Spektralphotometer, welches sich dadurch von den bisherigen Apparaten unterscheidet, daß statt der Einstellung zweier Felder auf gleiche Helligkeit das Kontrastprinzip (*Zeitschr. Instr.-Kunde* (1889),



461) mit Hilfe eines aus zwei rechtwinkligen Glasprismen bestehenden Würfels in Anwendung kommt. Um das auf den Kollimatorspalt auffallende Licht in meßbarer Weise zu schwächen, ohne die Spaltweite zu ändern, kann ein sektorenartiger Ausschnitt zwischen Lichtquelle und Spalt in schnelle Rotation versetzt werden. Hofmann.

**Einrichtung der Spalten an Polarisationsphotometern, um auch ohne Achromatisierung der Kalkspathprismen vollständige Achromasie der Grenzlinie zu erhalten,** von S. CZAPSKI. (*Zeitschr. Instr.-Kunde* 12, 161—162.) Hofmann.

**Zur Absorption des Lichtes durch Natriumdampf,** von MERKELBACH. (*Zeitschr. physik. chem. Unterr.* 5, 253.)

Vor einer durch Kochsalz gefärbten Oxydationsflamme eines BUNSENbrenners wird eine Kugelhöhre mit Natriumdämpfen gefüllt (Erhitzen eines Stückchens von metallischem Natrium), wodurch dieselbe dunkel erscheint. Hofmann.

**Ein Intensivnatronbrenner,** von H. DU BOIS. (*Zeitschr. Instr.-Kunde* 12, 165—167.)

Aus einem Gemenge von Natriumbichromat, Natriumbromid und Traganth werden Stifte angefertigt, welche mit ihrer Spitze in den heißesten Teil der Gebläseflamme reichen. Hofmann.

**Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe,** von A. BATELLI. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 26, 394—425.)

**Gesamtwärme der Dämpfe,** von CH. ANTOINE. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 26, 426—432.)

**Über die Bildungswärme des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure,** von BERTHELOT und MATIGNON. (*Bull. soc. chim.* (1892), [3], 7, 423—425.)

**Über die Bildungswärme der Permolybdate und der Permolybdänsäure,** von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 115, 227—229; vgl. diese Zeitschr. II. Ref. S. 111.)

**Die spezifische Wärme der Atome und ihre mechanische Konstruktion,** von G. HINRICHS. (*Compt. rend.* 115, 239—242.) Rich. Jos. Meyer.

### Anorganische Chemie.

**Über die Zusammensetzung des Wassers und das Volumengesetz von GAY-LUSSAC,** von A. LEDUC. (*Compt. rend.* 115, 11—44.)

Die Dichte des Sauerstoffs, auf Wasserstoff bezogen, ist genau 15.90; das für den Sauerstoff angenommene Atomgewicht 15.96 muß also zu hoch sein und ist nach den Atomgewichtsbestimmungen des Verfassers auf 15.88 zu reduzieren. Danach wären die STASSCHEN Zahlen mit dem Faktor 0.995 zu multiplizieren. Hierin liegt zugleich eine Bekräftigung des GAY-LUSSACschen Gesetzes, welches mit den alten Zahlen nur annähernd Geltung hatte. Rich. Jos. Meyer.

**Über die Anwendung von komprimiertem Sauerstoff in der kalorimetrischen Bombe,** von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 26, 559—560.)

**Einige neue Beobachtungen über die Anwendung der kalorimetrischen Bombe,** von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 115, 201—203.)

**Über die Einwirkung des Stickstoffoxyds auf Metalloxyde,** P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Compt. rend.* 114, 1476—1497.)

**Über die Einwirkung des Stickstoffoxydes auf Metalle und Metalloxyde,** von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Bull. soc. chim.* (1892), [3], 7, 502—507.)

Abgesehen von der oxydierenden Wirkung des Stickstoffoxyds, welche der Gegenstand einer früheren Arbeit war, (vgl. *diese Zeitschr.* 1, 111, Ref.) kommt demselben unter gewissen Bedingungen auch eine reduzierende Wirkung auf verschiedene Metalloxyde zu. *Rich. Jos. Meyer.*

**Über anorganische Derivate des Phenylhydrazins,** von A. MICHAELIS. (*Lieb. Ann.* 270, 108—113.)

Die Resultate dieser Untersuchung bestätigen für die schweflige und phosphorige Säure die Formeln  $\text{HSO}_2\text{OH}$  resp.  $\text{HPO}(\text{OH})_2$ . *Hofmann.*

**Untersuchungen über die Überschwefelsäure und ihre Salze,** von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 26, 526—555 und *Bull. soc. chim.* (1892), 417—422.)

Im wesentlichen eine Wiedergabe der in den *Compt. rend.* 114, 875—883 veröffentlichten Arbeit. (Ref. s. *diese Zeitschr.* 1, 461.) *Rich. Jos. Meyer.*

**Darstellung und Eigenschaften des Kohlenstoffprotojodürs,** von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 115, 152—155.)

Das Kohlenstofftetrajodür zersetzt sich unter der Einwirkung des Sonnenlichtes oder der Wärme in Jod und in glänzende gelbe Nadeln von Kohlenstoffprotojodür  $\text{C}_2\text{J}_4$ ; zur Darstellung des letzteren wird das Tetrajodür in Chlorkohlenstoff — oder Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte mit Silberstaub reduziert. Das Protojodür schmilzt bei  $185^\circ$ , ist sublimierbar, löslich in Alkohol und Äther, wird von Wasserstoff bei  $200^\circ$  nicht reduziert und von Kaliumpermanganat-, Chromsäurelösung und Salpetersäure selbst beim Kochen nicht angegriffen. *Rich. Jos. Meyer.*

**Über einige Salze der Unterphosphorsäure,** von C. RAMMELSBURG. (*Journ. prakt. Chem.* (1892), 153—160.)

Vermischt man Lösungen von  $\text{LiCl}$  und normalem Natronhypophosphat (1 T.:2.5 Tle.), oder löst man in freier Unterphosphorsäure so viel Lithioncarbonat, daß die Flüssigkeit noch stark sauer reagiert, so krystallisiert das Salz  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 7\text{aq}$  aus; die Mutterlauge liefert das saure Salz  $\text{HLiPO}_3 + \text{aq}$ . Das Salz  $\text{Tl}_2\text{PO}_3$  scheidet sich beim Neutralisieren einer heißen Lösung der Säure mit Thalliumkarbonat in seideglänzenden Nadeln ab, das saure Salz hat die Zusammensetzung  $2\text{HTlPO}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{PO}_3$ . Das normale Barytsalz  $\text{BaPO}_3$  wird aus der Lösung in Säuren durch  $\text{NH}_3$  gefällt, das saure Salz  $\text{H}_2\text{BaP}_2\text{O}_6 + 2\text{aq}$  krystallisiert aus der Lösung des normalen in Chlorwasserstoffsäure.  $\text{MgPO}_3 + 6\text{aq}$  wird mit  $\text{MgSO}_4$  aus der Lösung des normalen Natronsalzes gefällt; erhitzt man es mit Essigsäure und etwas Salzsäure, so entsteht  $\text{MgPO}_3 + 12\text{aq}$ . Analog wird das Berylliumsalz:  $2\text{BePO}_3 + 3\text{aq}$  erhalten. Erhitzt man die Hypophosphate unter Luftabschlufs, so zersetzen sie sich nach der Gleichung  $7\text{RPO}_3 = 3\text{R}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{RP}$ .

*Rich. Jos. Meyer.*

**Über ein Phosphorstickstoffbromür,** von A. BESSON. (*Compt. rend.* 114, 1479—1481.)

Aus der Verbindung  $\text{PBr}_3 \cdot 9\text{NH}_3$  wird durch Erhitzen mit einem Überschuß von  $\text{PBr}_3$  im geschlossenen Rohr auf  $250\text{--}275^\circ$  das Phosphorstickstoffbromür,  $\text{PBr}_3\text{N}$  erhalten: farblose, rhomboedrische Krystalle, Schmelzpunkt  $188\text{--}190^\circ$ , unlöslich in Wasser, sublimierbar. Ähnlich wird das entsprechende Phosphor-



stickstoffchlorür:  $\text{PCl}_2\text{N}$  aus Phosphorpentachlorid-Ammoniak dargestellt. (Vergl. BESSON. *Compt. rend.* 114, 1264; Ref. d. Zeitschr. 1, 462.)

Rich. Jos. Meyer.

**Doppelchlorüre aus Chlorlithium und den Chlorüren der Mangangruppe,**

VON A. CHASSEVANT. (*Compt. rend.* 115, 113—115.)

Es werden die Doppelchlorüre aus Chlorlithium mit Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Nickelchlorür beschrieben; ihre Zusammensetzung entspricht der Form  $2\text{MCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Durch Wasser zerfallen sie alle leicht in ihre Bestandteile, dagegen sind sie beständig bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorlithium. Diese Doppelchlorüre besitzen die Farbe des wasserfreien Chlorürs des betr. Metalls, so ist das Cobaltdoppelsalz blau; durch Wärme werden sie unter Bildung von Metalloxyd oder Oxychlorür zersetzt; in trockener Luft verwittern sie und verlieren Salzsäure; die Salze sind isomorph.

Rich. Jos. Meyer.

**Über ein basisches Calciumnitrat,** VON A. WERNER. (*Compt. rend.* 115, 169—171.)

Fügt man zu einer in der Kälte gesättigten Lösung von Calciumnitrat Kalkmilch, solange sich noch etwas löst, so erhält man nach einiger Zeit einen Brei von langen Nadeln, welche die Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  besitzen und bei  $160^\circ$  Wasser verlieren unter Bildung von  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ;

Wasser zersetzt das Salz sofort. Es werden die thermochemischen Daten für die Reaktion gegeben.

Rich. Jos. Meyer.

**Über die Darstellung eines in Nadeln krystallisierenden basischen Zinknitrates,** VON A. TERREIL. (*Bull. soc. chim.* (1892), [3], 7, 553—554.)

Dieses Salz wurde in relativ beträchtlicher Ausbeute erhalten durch ein- bis zweistündiges Kochen einer Zinknitratlösung mit einem Überschusse von metallischem Zink und Verdampfen der Lösung bei mäßiger Temperatur; es hat die Zusammensetzung  $5\text{ZnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Rich. Jos. Meyer.

**Über ein krystallisiertes Quecksilberphosphür,** VON GRANGER. (*Compt. rend.* 115, 229—230.)

Durch zehnstündiges Erhitzen von Quecksilber und Jodphosphor im geschlossenen Rohr bei  $300^\circ$  und Waschen des Reaktionsproduktes mit Jodkalium erhält man metallisch glänzende Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Hg}_3\text{P}_2$ .

Rich. Jos. Meyer.

**Studie über das Bortrisulfid,** VON H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 115, 203—208.)

Das Bortrisulfid  $\text{B}_2\text{S}_3$  von FREMY wurde nach folgenden Methoden erhalten:

1. durch Überleiten von Schwefeldampf über amorphes Bor, das im Porzellanrohr erhitzt wird;
2. durch Erhitzen von Borjodid mit Schwefel;
3. in theoretischer Ausbeute durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf reines Bor bei Rotglut;
4. durch Einwirkung von  $\text{CS}_2$ -Dampf oder einigen Metallsulfüren auf erhitztes Bor.

Das Bortrisulfid krystallisiert in weissen Nadeln, die bei  $310^\circ$  schmelzen, ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, wird durch Wasser in Borsäure und  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt und giebt mit Schwefel ein Pentasulfid. Näheres s. im Original.

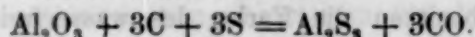
Rich. Jos. Meyer.

**Über das Borpentasulfid**, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 115, 271—273.)

Borpentasulfid  $B_2S_5$  wurde durch Erwärmen von Borjod in Schwefelkohlenstoff mit einem Überschuss von Schwefel-Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade in nicht ganz reinem Zustande in Form eines leichten, weissen, krystallinischen Pulvers erhalten. Schmelzpunkt  $390^\circ$ . Rich. Jos. Meyer.

**Über die Bildung von Schwefelaluminium**, von A. H. BUCHERER. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 483—484.)

Verfasser hat gefunden, dass bei Weissglut Kohle und Schwefel auf Thonerde unter Bildung von Schwefelaluminium einwirken:



Diese Herstellung von Schwefelaluminium lässt sich im grossen Massstabe billig bewerkstelligen, was den Gedanken nahelegt, durch Auffindung einer geeigneten chemischen Reduktionsmethode des Sulfids die wenig ökonomische elektrolytische Darstellung des Aluminiums zu ersetzen.

Rich. Jos. Meyer.

**Über die Flüchtigkeit der Kieselsäure**, von C. CRAMER. (*Thonindustr.-Ztg.* (1892), 32, 747—748 und *Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 484—486.)

In einem DEVILLESchen Ofen wurde ein Bruchstück von klarem Bergkrystall nach erfolgter Wägung im Kohlentiegel unter Anwendung eines kräftigen Luftstromes und 4 kg Retortengraphit geglüht. Nach viermaliger Wiederholung dieser Operation gelang es so, 4.157 g reine Kieselsäure zu schmelzen und vollständig zu verflüchtigen.

Rich. Jos. Meyer.

**Über das Siliciumtetrachlorid**, von GUSTAV RAUTER. (*Lieb. Ann.* 270, 235—266.)

Die Arbeit enthält zunächst eine ausführliche Angabe der einschlägigen Litteratur. Der experimentelle Teil erstreckt sich auf die Einwirkung des Siliciumchlorides

1. auf Elemente und auf sauerstofffreie anorganische Verbindungen;
2. auf Sauerstoff enthaltende anorganische Körper;
3. auf organische Verbindungen.

Hofmann.

**Über die Einwirkung der Chloride des Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums auf aromatische Hydrazine**, von A. MICHAELIS und F. OSTER (*Lieb. Ann.* 270, 123—139.)

Hofmann.

**Über die Zersetzung basischer Nitrate durch Wasser**, von G. ROUSSEAU und G. TITE. (*Comp. rend.* 115, 174—175.)

Das von DITTE dargestellte basische Wismutnitrat  $2Bi_2O_3 \cdot N_2O_5$  wurde durch Behandeln mit Wasser und etwas Marmor im geschlossenen Rohr (vgl. *Diese Zeitschr.* 1, 567, Ref.) während 90 Stunden bei  $200^\circ$  vollständig in Wismutoxyd und Salpetersäure zersetzt. Ein wohldefiniertes basisches Urannitrat konnte nicht erhalten werden.

Rich. Jos. Meyer.

**Über die Übermolybdänsäure**, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 114, 1481—1483.)

Lösungen der freien Übermolybdänsäure werden erhalten:

1. durch Zersetzung von Baryumpermolybdat mit Schwefelsäure;
2. durch Erwärmen von Molybdänsäurehydrat mit Wasserstoffsuperoxyd;
3. durch Einwirkung des letzteren auf blaues Molybdänoxyd oder metallisches Molybdän in der Kälte.



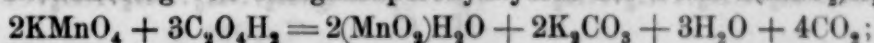
Aus den gelben Lösungen, welche durch Kochen, sowie durch starke Säuren, mit Ausnahme der Salzsäure, nicht zersetzt werden, krystallisiert beim Eindampfen im Vacuum ein gelbes, krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver  $\text{Mo}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; bei  $100^\circ$  verliert dasselbe 4 Mol. aq.; das letzte Molekül und der Sauerstoff entweichen erst bei viel höherer Temperatur. Dem Hydrat, von welchem sich die früher beschriebenen Salze ableiten, wird die Formel  $\text{HMoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  zugeschrieben. (Die Verbindung  $2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist früher von CAMMERER beschrieben worden. *Chem. Ztg.* 15, 957. d. Ref.)

Rich. Jos. Meyer.

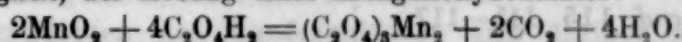
**Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf organische Säuren.**

**Neue Manganoxysalze**, von A. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 538—542.)

Fügt man zu einer Permanganatlösung, ohne Zusatz von Schwefelsäure, in der Kälte eine Lösung von Oxalsäure, so bildet sich unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat der Form  $2(\text{MnO}_2)\text{H}_2\text{O}$ :



dieses löst sich in einem Überschuss der Säure unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zu einer braunen Flüssigkeit, der Lösung eines Manganoxydoxalates:



Solche Lösungen werden durch Erwärmen, oder durch Einwirkung des Lichtes mit größter Leichtigkeit reduziert und scheiden weißes, krystallinisches Manganoxyduloxalat ab. Aminbasen werden durch diese Lösungen in derselben Weise zu Farbstoffen oxydiert, wie durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure: Eigenschaften, welche der eine der Verfasser zur Ausarbeitung eines interessanten photographischen Verfahrens benutzt hat. (Vgl. *Bull. soc. franç. de fotogr.* 1892.) Andere leicht oxydierbare organische Säuren verhalten sich ganz ähnlich.

Rich. Jos. Meyer.

**Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen**, von S. M. JØRGENSEN. X. Über die Rhodosochromsalze. (*Journ. prakt. Chem.* [1892], 45, 260—274.)

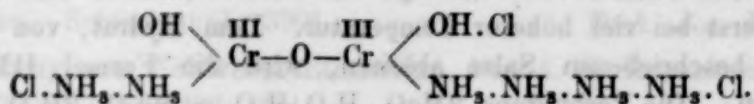
Verfasser hat das bereits früher erwähnte (s. *ibid.* 30, 2 und 3), rote Chromammoniakchlorid durch mehrmonatliches Stehenlassen des zur Darstellung der Luteochromsalze dienenden oxydierten Gemisches in verschlossenen Flaschen in größerer Menge erhalten und Rhodosochromchlorid genannt. Dasselbe krystallisiert in mikroskopischen, schief abgeschnittenen, flachen karmoisinroten Prismen von der Zusammensetzung:  $(\text{OH})_3 \cdot (\text{Cr}_2 \cdot 6\text{NH}_3) \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die dunkelrote wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich in der Kälte allmählig, beim Kochen momentan unter Abscheidung von Chromoxydhydrat; sie giebt farbige Fällungen mit verschiedenen Säuren und Salzen. Näher beschrieben werden folgende Verbindungen, in Bezug auf deren Bildungsweise, Zusammensetzung und Eigenschaften auf das Original verwiesen sei: das Goldchloriddoppelsalz, zwei Platinchloriddoppelsalze, Bromid und Jodid, saures und normales Sulfat, Chromat, ein Persulfid und ein saures Oxalat.

Rich. Jos. Meyer.

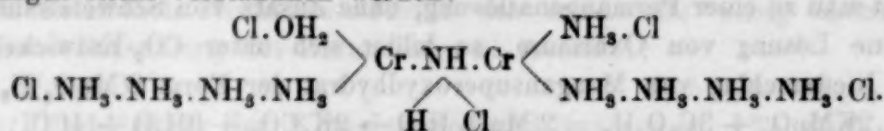
**Zur Konstitution der Cobalt-Chrom- und Rhodiumbasen**, von S. M. JØRGENSEN. III. (*Journ. prakt. Chem.* [1892], 45, 274—280.)

Die Abspaltung von Chlorotetraminchromchlorid aus Rhodosochromchlorid durch  $\text{HCl}$  läßt darauf schließen, daß in diesem Salz einmal die beiden Cr-Atome verschieden gebunden sind und daß außerdem in ihm ein Rest vom Chloro-

tetraminchromchlorid vorhanden ist, der durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms an das andere Cr-Atom gebunden gedacht werden muß, wenn die obige Zersetzung möglich sein soll. Das Rhodosochromchlorid erhält demnach die Konstitution:



Ähnlich lassen sich auf der Grundlage des trivalenten Chroms die Rhodo- und Erythrochromsalze interpretieren, welche mit HCl in Chlorpurpureochromchlorid übergehen. Diese betrachtet Verfasser als eine Kombination eines Chlorpurpureo- und eines Chlorotetraminrestes, welche durch eine Imidgruppe verbunden werden, wodurch in der That die eigentümlichen Eigenschaften dieser Verbindungen leicht verständlich werden:



*Rich. Jos. Meyer.*

**Untersuchungen über Nickel und Kobalt**, von CH. LEPIERRE und M. LACHAUD. (*Compt. rend.* 115, 115—117.)

Erhitzt man Nickelsulfat mit einem Überschufs von geschmolzenem Ammoniumbisulfat, so bildet sich das gelbe krystallinische Salz:  $3(\text{NiSO}_4) \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , welches unter starker Wärmeentbindung und Zersetzung, fast ebenso heftig Wasser anzieht, wie gebrannter Kalk. Bei längerem Erhitzen bildet sich wasserfreies Nickelsulfat in regulären Oktaedern. Enthielt das Ammoniumbisulfat freie Schwefelsäure, so entsteht das Nickelsulfat direkt, aber in prismatischen Krystallen, welche sich chemisch nur durch einen geringen Gehalt an Schwefelsäure (0,5%) von der anderen Form unterscheiden. Den beiden Sulfaten entsprechen zwei krystallographisch verschiedene Oxyde. Ganz analoge Erfahrungen wurden beim Kobalt gemacht.

*Rich. Jos. Meyer.*

**Über das Nickelcarbonyl**, von BERTHELOT. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 431—434 und *Ann. Chim. Phys.* [6] 26, 560—570.)

Die Untersuchung beschäftigt sich mit den Festigkeitsverhältnissen dieser Verbindung, sowie mit der Einwirkung von Sauerstoff, Schwefelsäure, Ammoniak und einigen anderen Gasen; insbesondere des Stickstoffdioxyds; leitet man letzteres in flüssiges  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , so hilden sich schön blaue Dämpfe. Zum Schluß werden die Reaktionen der Verbindung in ihren interessanten Beziehungen zu denen anderer organischer Verbindungen: der Acetylenkohlenwasserstoffe, der Rhodizon- und Krokonsäure etc., besprochen.

*Rich. Jos. Meyer.*

**Über die Oxydation des Nickelcarbonyls**, von BERTHELOT. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 434 und *Ann. Chim. Phys.* [6] 26, 570—571.)

Das Nickelcarbonyl oxydiert sich unter Wasser bei Luftzutritt, indem sich Nickeloxydhydrat absetzt, während sich weisse Dämpfe verflüchtigen. Letztere kondensieren sich als grünlich-weißes Pulver, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{C}_4\text{O}_3\text{Ni}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , d. h. dem Oxyde eines komplexen Radikals von der Art der Krokonsäure und Rhodizonsäure entspricht.

*Rich. Jos. Meyer.*

**Über das Eisencarbonyl**, von BERTHELOT. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 434—435 und *Ann. Chim. Phys.* [6] 26, 572—574.)

Die Darstellung des flüchtigen Eisencarbonyls ist dem Verfasser noch vor



MOND, LANGER und QUINCKE geglückt, indem er Kohlenoxyd bei 45° über Eisen leitete, welches aus gefällttem Eisenoxyd oder aus Eisenoxalat durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei möglichst niedriger Temperatur erhalten wurde.

Rich. Jos. Meyer.

**Über neue Eisensalze,** von MARCEL LACHAUD und CH. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 356—359.)

Schmilzt man Ammoniumsulfat und Schwefelsäure in molekularen Mengen zusammen, bis die Masse ruhig fließt (bei ca. 121°) und fügt der Schmelze ungefähr  $\frac{1}{5}$  ihres Gewichtes Ferrisulfat oder Eisenammonalaun hinzu, so erhält man je nach den Mengenverhältnissen und je nach der Dauer des Erhitzens verschiedene krystallisierte Verbindungen. Durch Ausziehen mit Alkohol sind dieselben von dem überschüssigen Ammonsulfat zu befreien. Es wurden so erhalten:

1.  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{Fe}$ ,  $4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$
2.  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ ,  $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
3.  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ ,  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$
4.  $(\text{SO}_4)_3\text{F}$

Durch Calcinieren der beiden letzteren, krystallisierten Verbindungen erhält man  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in hexagonalen Blättchen krystallisiert.

Hofmann.

**Über das Verwittern des Kupfersulfates und einiger anderer Metallsulfate,** von H. BAUBIGNY und E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 115, 171—174.)

Aus den Untersuchungen, welche sich auf die Sulfate des Kupfers, des Kobalts, des Zinks und einige Doppelsulfate erstrecken, ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Verwitterung ganz wesentlich gesteigert wird, wenn die Lösung, aus welcher die betreffenden Salze auskrystallisierten, geringe Mengen Schwefelsäure enthielt, so daß man sich, um beständige Krystalle zu erhalten, von der absoluten Neutralität der Mutterlauge überzeugen muß.

Rich. Jos. Meyer.

**Über die krystallbildende Wirkung des Ammoniumsulfates,** von T. KLOBB. (*Compt. rend.* 115, 230—232.)

Verfasser hatte in einer vorläufigen Mitteilung gezeigt, daß durch Erhitzen von Metallsulfaten mit geschmolzenem Ammoniumsulfat und Verflüchtigen des letzteren krystallisierte wasserfreie Sulfate erhalten werden. (*Diese Zeitschr.* 1, Ref. S. 467.) Auf demselben Wege stellt er jetzt die krystallisierenden Sulfate von Blei und Kupfer dar. Letzteres entsteht aus dem sich in erster Linie bildenden Doppelsalz:  $2\text{CuSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , giebt bei weiterem Erhitzen erst das basische Salz  $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ , ein braunes Pulver, und dann krystallinisches Kupferoxyd. (Vergl. damit die analogen Beobachtungen von LEPIERRE und LACHAUD.)

Rich. Jos. Meyer.

**Über eine neue Klasse von Verbindungen, die Nitrometalle, und über die Eigenschaften des Stickstoffdioxydes,** von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Compt. rend.* 115, 236—239.)

Im Anschluß an ihre Arbeiten über das Stickstoffoxyd (*Diese Zeitschr.* 2, Ref. S. 111) haben die Verfasser die oxydierende Wirkung des Stickstoffdioxydes auf niedere Oxyde und Metalle studiert und gefunden, daß dabei i. a. bei Temperaturen zwischen 200 und 400° die höchsten Oxyde entstehen. Am widerstandsfähigsten erwiesen sich Aluminium und Magnesium. Im Wasserstoffstrom reduziertes Kupfer und Kobalt verbindet sich mit Stickstoffdioxyd in der Kälte unter erheblicher Wärmeentbindung zu  $\text{Cu}_2\text{NO}_2$  resp.  $\text{Co}_2\text{NO}_2$ , amorphen Körpern,

welche sich mit Wasser unter Abgabe von NO und Bildung einer Nitratlösung auf das heftigste zersetzen. Beim trockenen Erhitzen im N-Strom bleibt ein Gemisch von Metall und Oxyd zurück. Die Kobaltverbindung zersetzt sich dabei explosionsartig.

Rich. Jos. Meyer.

**Über Phosphorpalladiumverbindungen**, von E. FINK. (*Compt. rend.* 115, 176—177.)

Analog den Phosphorplatinverbindungen von SCHÜTZENBERGER erhielt Verfasser durch Erhitzen von Palladium mit  $\text{PCl}_5$  bei  $200^\circ$  ein aus Benzol in braunen Nadeln krystallisierendes Chlorphosphorpalladium:  $\text{PCl}_5 \cdot \text{PdCl}_2$ , welches durch Wasser oder Alkohole in HCl und eine Säure:  $\text{P}(\text{OH})_3 \cdot \text{PdCl}_2$ , bzw. deren Äther:  $\text{P}(\text{OR})_3 \cdot \text{PdCl}_2$  zerfällt. Das Chlorphosphorpalladium verbindet sich noch mit  $\text{PCl}_5$  zu gelben Nadeln, welche mit Wasser und Alkohol analoge Zersetzungen erleiden.

Rich. Jos. Meyer.

**Über ein Dichlorkaliumpalladiumnitrit**, von M. VÉZES. (*Compt. rend.* 115, 111—113.)

Analog dem vom Verfasser dargestellten Platinsalze  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{K}_2$  (s. folgendes Ref.) wurde die entsprechende Palladiumverbindung  $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{K}_2$  erhalten: 1. durch Einwirkung von HCl auf  $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{K}_2$ , 2. von  $\text{KNO}_2$  auf  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{K}_2$  und 3. von  $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{K}_2$  auf  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{K}_2$ . Gelbbraune dichroitische Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Rich. Jos. Meyer.

**Über stickstoffhaltige Platinsalze**, von M. VÉZES. (*Compt. rend.* 115, 44—45.)

Eine vorläufige Mitteilung über verschiedene neue Salze, welche sich von den beiden Typen:  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{K}_2$  und  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{X}_2$ , wo  $\text{X} = \text{Cl}$ , Br oder J ist, durch successiven Ersatz der  $(\text{NO}_2)$ -Gruppen durch Halogene ableiten; es sind dies gut krystallisierende, gelbe, in Wasser leicht lösliche Verbindungen. (Vergl. *Compt. rend.* 110, 757; 112, 616; 113, 696.)

Rich. Jos. Meyer.

**Über die Herstellung von reinem Platin**, von F. MYLIUS und F. FÖRSTER. (*Zeitschr. Instr.-Kunde* 12, 93—97.)

Dieselbe gelingt sowohl nach dem DEVILLE-DEBRAYSchen Verfahren, als auch in der bei HERAEUS in Hanau üblichen Weise.

Hofmann.

## Analytische und angewandte Chemie.

**Welches sind die zweckmäßigsten Elektrizitätsquellen zur Elektrolyse?**

von H. NISSENSON und C. RÜST. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 451—455.)

Verfasser bespricht die Anwendung von Elementen mit einigermaßen konstantem Strom und mäßigem Spannungsabfall, insbesondere die von MEIDINGER und LECLANCHÉ, sowie die Accumulatoren und ihre Bedeutung für die technische Elektrolyse.

Rich. Jos. Meyer.

**Trennung des Eisens von anderen Elementen nach einem neuen Verfahren**, von J. W. ROTHE. (*Mitteil. d. kgl. techn. Versuchsanst. Berlin.* [1892], 132—142.)

Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, daß Eisenoxydsalze bei Gegenwart von Salzsäure bestimmter Konzentration beim Ausschütteln mit Äther vollständig als Chlorid in ätherische Lösung übergehen, während die Chloride anderer Metalle, Cu, Mn, Al, Cr, Co, Ni etc., unter denselben Bedingungen ungelöst bleiben. Ein für diesen Zweck geeigneter Extraktionsapparat wird



beschrieben. Die analytischen Ergebnisse lassen eine befriedigende Übereinstimmung mit den mit der Acetat-Methode erhaltenen erkennen. Die Vorteile des neuen Verfahrens sind an weit über 100 Analysen von Stahl, Eisen, Ferromanganen in der chemisch-technischen Versuchsanstalt erprobt worden. (Vergl. HANRIOT, *Bull. soc. chim.* Febr. 1892 und *Chem.-Zt.* [1892], 422.)

*Rich. Jos. Meyer.*

**Über die Bestimmung der Dichte von Gasen,** von H. MOISSAN und H. GAUTIER. (*Compt. rend.* 115, 82—86.)

Verfasser geben eine neue Methode der Gasdichtebestimmung, deren Prinzip analog ist dem der DUMASSCHEN Dampfdichtebestimmung: es wird die Differenz zwischen dem Gewicht eines bekannten Volumens des Gases und dem Gewicht eines gleichen Volumens Luft gemessen. Der zu diesem Zweck konstruierte, verhältnismäßig einfache Apparat gestattet, mit 100 ccm Gas in kurzer Zeit eine annähernd scharfe Dichtebestimmung auszuführen, und empfiehlt sich vorzugsweise für analytische Zwecke im Laboratorium.

*Rich. Jos. Meyer.*

**Über ein neues Gasvolumeter,** von J. A. MULLER. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 507—511.)

Handelt es sich darum, die durch ein Gas verdrängte Luft genau zu messen, und ist das Entwicklungsgefäß im Vergleich zum Volumen des zu messenden Gases sehr groß, so muß bei der Anwendung des Apparates von LUNGE die verdrängte Luft wegen des hohen spezifischen Gewichtes des Quecksilbers erst über Wasser aufgefangen werden, bevor sie in den Gasvolumeter übergeführt wird. Verfasser beschreibt einen Apparat, welcher diesen Umweg entbehrlich macht, insofern er die durch Temperatur- und Druckschwankungen während der Versuchsanstellung bedingten Fehler zu korrigieren gestattet.

*Rich. Jos. Meyer.*

**Einfache Kalibrierungsmethode für Pipetten,** von F. CLOWES. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 327.)

*Rich. Jos. Meyer.*

**Über einige neuere Wagenkonstruktionen der Firma J. Nemetz in Wien,** von B. PENSKY. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* 12, 221—228.)

Die im Original einzusehenden Verbesserungen beziehen sich erstens auf die Seitenverschiebung, zweitens auf die Auflegung von Zulagegewichten, wobei eine Öffnung des Wägekastens umgangen wird, drittens auf eine bequeme Arretierung der Wageteile, viertens auf die Änderung der Empfindlichkeit, fünftens wird durch Anwendung eines kleinen Gummigebläses die Regulierung der Schwingungen ermöglicht.

*Hofmann.*

**Zur Anwendung der Centrifuge im Laboratorium,** von G. LANGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 488—490.)

**Laboratorium-Kugelmühle,** von FR. REBER. (*Thonindustr.-Ztg.* [1892], 34, 799—800.)

**Ein neuer Laboratoriums-Brenner,** von N. TECLU. (*Journ. pr. Chem.* [1892], 45, 281—286.)

*Rich. Jos. Meyer.*

**Filtriermethode,** von ALBERT UNGERER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 418—419.)

**Betriebsresultate bei Konzentration von Schwefelsäure in Glasretorten,** von F. LÜTY. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 385—389.)

**Über Konzentration von Schwefelsäure in Glasretorten,** von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 419.)

*Rosenheim.*

**Über den Angriff von Glas durch Wasser und eine elektrische Methode zur Bestimmung desselben,** von E. PFEIFER. (*Wied. Ann.* 44, 239.)

Hofmann.

**Über die geeignete Form von Destillationsretorten zur Bestimmung von Ammoniak in Wasser und zur Befreiung des Wassers von organischer Substanz,** von J. B. COLEMAN. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 327.)

**Die Fabrikation von Sauerstoffgas,** von F. FANTA. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 312—319.)

Enthält Mitteilungen über die praktische Durchführbarkeit des Prozesses von TESSIÉ DU MOTAY zur konstanten Erzeugung von Sauerstoff aus Mangansuperoxyd und Ätznatron mit eingehender Beschreibung der technischen Führung, sowie der Apparate.

Rich. Jos. Meyer.

**Über die wechselnde Zusammensetzung von kaustischer Soda in demselben Fasse,** von J. WATSON. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 322—324.)

**Die Herstellung von reiner Phosphorsäure und Natriumphosphat und einige Versuche über die Fabrikation nach der Phosphor-Salpetersäuremethode,** von G. WATSON. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 224—228.)

**Die volumetrische Bestimmung von Calciumphosphat mittelst Uranlösung,** von J. B. COLEMAN und J. D. GRANGER. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 328—329.)

Die Untersuchung ergibt, daß bei der volumetrischen Bestimmung von Calciumphosphat mit Uranlösung die letztere mit Calciumphosphat gestellt werden muß, und daß der Phosphorsäuregehalt in dem zur Titerstellung benutzten Salze gewichtsanalytisch zu ermitteln ist.

Rich. Jos. Meyer.

**Über die Zusammensetzung fossiler Knochen und den Wechsel ihres Fluorgehaltes in den verschiedenen geologischen Schichten,** von A. CARNOT. (*Compt. rend.* 115, 243—246.)

Vgl. *Diese Zeitschr.* I. Ref., S. 475.

**Magnesium und seine hauptsächlichste Verwendung,** von J. F. SCHUSTER. (*Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* [1892], 334—335.)

Es werden die technischen Verwendungsarten des Magnesiums kurz besprochen.

Rich. Jos. Meyer.

**Über das Aluminium,** von BALLAND. (*Compt. rend.* 114, 1536—1538.)

Versuche haben ergeben, daß sich das Aluminium zur Herstellung von häuslichen Gebrauchsgegenständen mit Vorteil verwenden läßt, da es durch Luft, Wasser und die verschiedensten Nahrungsmittel weniger angegriffen wird, als Eisen, Kupfer und Blei. Vergl. dazu LUNGE und SCHMID. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 7. Ref. *Diese Zeitschr.* 1, 258.)

Rich. Jos. Meyer.

**Die Fabrikation und der Handelswert des Aluminiums,** von J. H. J. DAGGER. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 124—128.)

**Über einige Aluminiumlegierungen,** von A. WRIGHT. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 492—494.)

Rich. Jos. Meyer.

**Mikrographische Analyse von Legierungen,** von G. GUILLEMIN. (*Compt. rend.* 115, 232—234.)

Behandelt man die polierte Fläche einer Metalllegierung mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure unter dem Einflusse eines schwachen elektrischen Stromes



und prüft dieselbe dann mikroskopisch, so beobachtet man bestimmte Bilder in Form von Furchen, die mit glänzenden Partien abwechseln, welche für jede Legierung charakteristisch sind, eine Erscheinung, welche Verfasser darauf zurückführt, daß das Metall im Momente der Erstarrung infolge einer Seigerung sich in mehrere einfache Legierungen von bestimmter Zusammensetzung scheidet, welche durch Säuren in verschiedenem Maße angreifbar sind. Diese Bilder gestatten bei einiger Übung, nicht nur die qualitative, sondern auch annähernd die quantitative Zusammensetzung einer Legierung zu erkennen. Minimale Mengen von Aluminium oder Phosphor sind in Messing und Bronzen auf diese Weise noch sicher nachweisbar. Auch die Art der Fabrikation und der mechanischen Bearbeitung prägt sich deutlich aus, so daß die mikrographische Analyse für die schnelle Prüfung von Bronzen und Handelslegierungen vorteilhafte Verwendung finden dürfte. Verfasser will seine Untersuchungen — die übrigens das Eisen unberücksichtigt lassen — auf Münzlegierungen und die Edelmetalle ausdehnen.

*Rich. Jos. Meyer.*

**Beitrag zur direkten Verarbeitung arsenreicher Phosphate,** von L. SCHUCHT. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 356—357.)

Im Anschlusse an eine frühere Abhandlung (*Zeitschr. angew. Chem.* [1891], 667) wird die Vervollkommnung des dort beschriebenen Reduktionsverfahrens mitgeteilt.

*Rich. Jos. Meyer*

**Neuer Apparat zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Eisen auf gasvolumetrischem Wege,** von C. REINHARDT. (*Stahl und Eisen* 12, 648—655.)

**Versuche zwecks Trennung des Schwefels vom Roheisen durch Alkalien,** von BALL und WINGHAM. (*Stahl und Eisen* 12, 647—648.)

Eine Kritik des durch den Titel bezeichneten Vortrages, den die Verfasser vor dem „Iron and Steel Institute“ London, Maimeeting 1892, gehalten haben: Dem „Hörder Entschwefelungsverfahren“, das durch Zusatz von Manganeisen dem Roheisen den Schwefel als Schwefelmangan entzieht, wird der Vorzug vor der Methode von BALL und WINGHAM gegeben.

*Rosenheim.*

**Über die Bestimmung des Schwefels in Pyrit-Abbränden,** von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 447—449.)

**Über die Verwendung des gerösteten Pyrits zur Fabrikation von Eisensalzen,** von A. und P. BUISINE. (*Compt. rend.* 115, 51—53.)

Es wird empfohlen, die Pyritrückstände der Schwefelsäurefabrikation, welche aus fast reinem, in Säuren löslichem Eisenoxyd bestehen und bisher nur in den Hochöfen mitverarbeitet werden, vorteilhafter für eine direkte, billige Darstellung von Eisenoxydsalzen im großen zu benutzen, welche in den verschiedensten Betrieben Verwendung finden könnten.

*Rich. Jos. Meyer.*

**Neue Methoden zur Bestimmung von Chrom in Ferrochrom und Stahl,** von J. CLARK. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 501—504.)

**Der englische Antimon-Schmelzproceß,** von E. RODGER. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 16—19.)

**Über die Verwendung der Steinkohle bei Verhüttung der Bleierze im Schachtofen,** von G. KROUPA. (*Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* [1892], 31, 370—372.)

**Über die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien im Kalorimeter,** von W. HEMPEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 389—393.)

**Über eine Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern, von W. HEMPEL. (Zeitschr. angew. Chem. [1892], 393—394.)**

Eine Reihe von Versuchen zeigte, dass man die Schwefelbestimmung in organischen Körpern ohne Schwierigkeit in einer grossen Glasflasche durch Verbrennung mittelst elektrischer Zündung in Sauerstoffatmosphäre quantitativ durchführen kann, wodurch eine sehr genaue, äusserst schnell auszuführende Methode gegeben ist. Das nähere s. im Original. *Rich. Jos. Meyer.*

**Über den Verbrennungswert der Kohle und die Formeln, mit deren Hilfe man denselben zu bestimmen sucht, von SCHEURER-KESTNER. (Bull. soc. chim. [1892], [3], 7, 475—480.)**

Verfasser wendet sich gegen die Ausführungen von BUNTE. (*Diese Zeitschr.* 1, Ref. S. 393), nach welchen sich der Heizwert der Kohle mittelst der DULONG'schen Formel berechnen lässt, und hält seine Ansicht aufrecht, dass man zu sicheren Schlüssen nur durch die kalorimetrische Untersuchung der Kohle, nicht durch eine auf die Zusammensetzung derselben sich gründende Rechnung kommen könne. *Rich. Jos. Meyer.*

**Zur Wertbestimmung der Kohle, von SCHEURER-KESTNER und H. BUNTE. (Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. [1892], 21, 413—414.)**

Enthält im ersten Teile eine Wiedergabe der im *Bull. de la soc. chim.* (s. vorig. Ref.) veröffentlichten Entgegnung von SCHEURER-KESTNER, im zweiten Teile eine Erwiderung von BUNTE, welcher die Richtigkeit einer von seinem Gegner als Hauptbeweismittel für seine Ansicht angeführten Elementaranalyse einer Baskouppkohle in Frage stellt. *Rich. Jos. Meyer.*

**Einige weitere Notizen über Stickstoff im Leuchtgas, von E. DAVIS. (Journ. soc. chem. Ind. [1892], 496—497.)**

**Modifikation an KREUSLERS Salpetersäure-Apparat zur Bestimmung von in Wasser gelösten Gasen, von J. ROBSON. (Journ. soc. chem. Ind. [1892], 504.)** *Rich. Jos. Meyer.*

**Einige neue Beobachtungen über die Bestimmung des Schwefels in der Pflanzenerde und über die Art der Bindung in derselben, von BERTHELOT und ANDRÉ. (Bull. soc. chim. [1892], [3], 7, 435—437.)**

Vergl. das Ref. *Diese Zeitschr.* 1, 396.

**Untersuchungen über die Humussubstanzen, von BERTHELOT und ANDRÉ. (Bull. soc. chim. [1892], [3], 7, 441—446.)**

Vergl. *Diese Zeitschr.* 1, 397.

**Kalorimetrische Untersuchungen über die Humussäure aus Zucker, von BERTHELOT und ANDRÉ. (Bull. soc. chim. [1892], [3], 7, 446—451.)**

Vergl. *Diese Zeitschr.* 1, 397.

**Über die spontane Oxydation der Humussäure und der Pflanzenerde, von BERTHELOT und ANDRÉ. (Bull. soc. chim. [1892], [3], 7, 451—453.)**

Vergl. *Diese Zeitschr.* 1, 397.

**Über die Kieselsäure in den Pflanzen, von BERTHELOT und ANDRÉ. (Bull. soc. chim. [1892], [3], 7, 437—441.)** *Rich. Jos. Meyer.*

**Beiträge zum Studium der Mineralwässer; über den Gehalt derselben an Aluminium, von F. PARMENTIER. (Compt. rend. 115, 125—126.)**

Die verbreitete Ansicht, dass die Thonerde in natürlichen Wässern nur selten zu finden sei, ist nicht gerechtfertigt; alle vom Verfasser untersuchten Quellen enthielten dieselbe. (0,001—0,015 pro Liter.) *Rich. Jos. Meyer.*



**Über die Veränderung der Zusammensetzung eisenhaltiger Mineralwässer bei der Aufbewahrung,** von J. RIBAN. (*Compt. rend.* 114, 1483—1485.)

Die Untersuchung einer ganzen Reihe eisenhaltiger Mineralwässer hat ergeben, daß dieselben bei der Aufbewahrung den Gesamtgehalt, oder den größten Teil des Eisens abscheiden, was ihre therapeutische Wirkung unkontrollierbar macht, so daß eine Reform in der Art der Aufbewahrung angestrebt werden muß.

Rich. Meyer.

**Über die Veränderung, welche eisenhaltige Mineralwässer erleiden,** von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 115, 53—55.)

Eine ausführlichere Erörterung der bereits in der ersten Mitteilung (*Compt. rend.* 114, 1363) aufgestellten Gesichtspunkte mit Anführung neuer analytischer Belege. Die Behauptung von RIBAN (*Compt. rend.* 114, 1483 s. vorig. Ref., daß manche französische Mineralwässer während der Aufbewahrung ihren Gesamteisengehalt abschieden, wird bezweifelt.

**Über die Aufbewahrung von eisenhaltigen Mineralwässern,** von J. RIBAN. (*Compt. rend.* 115, 185.)

Richtet sich gegen die Ausführungen von PARMENTIER. (S. voriges Ref.)

**Über eisenhaltige Mineralwässer,** von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 115, 288.) Erwiderung. (S. voriges Ref.)

Rich. Jos. Meyer.

**Über die Analyse der eisen- und schwefelsäurehaltigen Quelle „von Roufaque“ im Gebiete von Collioure (Pyrénées-Orientales)** von J. Ch. ESSNER. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 480—483.)

Rich. Jos. Meyer.

**Analyse des Julianenbrunnens und des Georgenbrunnens im fürstlichen Bade Eilsen,** von R. FRESSENIUS. (*Journ. prakt. Chem.* [1892], 45, 287—296.)

Rich. Jos. Meyer.

### Mineralogie und Krystallographie.

**Über Magnesit,** von F. BLEICHSTEINER. (*Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* [1892], 30, 355—358.)

**Über die Leucit-Nephelingrouppe,** von C. RAMMELSBURG. (*Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch.* Juni 1892, 279—297.)

Verfasser warnt vor der Aufstellung von Mineralformeln auf Grund hypothetischer Vorstellungen und tadelt zumal die neuerdings mehrfach hervortretende Tendenz, die Isomorphie ungleich zusammengesetzter Mineralien um jeden Preis durch analoge Formeln auszudrücken, häufig mit Vernachlässigung der chemischen Grundgesetze, während doch die Isomorphie nur eine Folge der gleichen Struktur der Krystallmoleküle, nicht der Stellung der Atome in den Molekülen ist. Verfasser unternimmt es auf rein empirischer Grundlage durch vergleichende Kritik der bisherigen analytischen Ergebnisse, sowie mit Berücksichtigung der natürlichen und künstlichen Umwandlungen für die einzelnen Glieder der Leucit-Nephelingrouppe die rationellen Formeln abzuleiten.

Rich. Jos. Meyer.

**Über die künstliche Darstellung von reinem Kali-Nephelin,** von A. DUBOIS. (*Compt. rend.* 115, 56—57.)

Dem Verfasser gelang es, ähnlich wie den Leucit (*Compt. rend.* 114, 1361),

so auch den Kali-Nephelin durch Einwirkung von Thonerde und Kieselsäure auf geschmolzenes saures Fluorkalium in gut ausgebildeten rhombischen Prismen zu erhalten, welche aber in ihrer arragonitähnlichen Gruppierung und einigen optischen Eigenschaften eine ausgesprochene Neigung zur hexagonalen Symmetrie des Natron-Nephelins zeigen. *Rich. Jos. Meyer.*

### Berichtigung.

In Band 2, Heft 1, Seite 111, Zeile 13 und 15 v. o., ist zu lesen: statt „Stickstoffdioxid“ Stickstoffoxyd, und statt „NO<sub>2</sub>“ NO.



# Spezielle Methoden der Analyse.

Anleitung  
zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie

von  
**G. Krüss**

Mit 32 Abbildungen im Text.

1892. Preis M. 3.50.

**Aus der Vorrede.** Die vorliegende Anleitung behandelt die speziellen Anwendungen physikalischer Methoden in der Chemie und zwar derart, wie es sich für eine vollkommene analytische Ausbildung eines Chemikers empfehlen möchte, wenn dieser sich entsprechend dem jetzigen Stande der Wissenschaft mit den vielseitigen Hilfsmitteln der Analyse bekannt machen will. — Zur praktischen Durchführung dieser Methoden und zum richtigen Verständnis derselben ist zugleich die Kenntnis der wichtigsten Gebiete der theoretischen Chemie erforderlich, und es ist empfehlenswert, diese Übungen stets auch dazu zu benutzen, das Verständnis theoretischer Fragen zu fördern. — Das Gebiet der speziellen analytischen Methoden ist im Folgenden nicht in der gewöhnlichen Form abgehandelt, sondern derart, wie beispielsweise die in weiteren Kreisen bekannten, ausgezeichneten Anleitungen von J. Volhard und von Cl. Zimmermann die Gebiete der qualitativen und quantitativen Analyse behandeln. Es ist in möglichster Kürze auf die Dinge hingewiesen, welche man sich durch den Versuch veranschaulichen soll, und durch eingeschobene Sätze, oder Fragen ist das angedeutet, worüber man sich selbst zum Verständnis des Ganzen Rechenschaft zu geben hat.

## Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie.

Von  
**Prof. Dr. G. Krüss** in München  
und  
**Dr. Hugo Krüss** in Hamburg.

Mit 34 Abbildungen im Text und 6 Tafeln.

1891. Preis M. 8.—

### Inhaltsverzeichnis:

- I. Kolorimetrie.** 1. Einleitung. — 2. Die gebräuchlichsten exakten Methoden der Kolorimetrie. — 3. Neue Methode der Kolorimetrie durch Polarisierung. — 4. Anwendungen der kolorimetrischen Methoden.
- II. Spektrokolorimetrie.** 1. Einleitung. — 2. Geschichte der Methoden der quantitativen Absorptionsspektralanalyse. — 3. Die Doppelspaltmethode. — 4. Die Polarisationsmethoden. — 5. Grundsätze für neue Methoden der quantitativen Spektralanalyse. — 6. Anwendungen der spektrokolorimetrischen Methoden.
- Anhang.** I. Lichtverlust durch Reflexion und Absorption. — II. Einfluss der Temperatur auf spektralanalytische Beobachtungen und Messungen. — III. Tafel der den übrig bleibenden Lichtstärken entsprechenden Extinktionskoeffizienten. — IV. Tafel zur Auffindung der Wellenlängen. — V. Tafeln des Sonnenspektrums nach Angström.

# Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium

für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt in Leipzig.

Das Jahr 1891 umfaßt den **62. Jahrgang** dieses ältesten und vollständigsten aller referierenden wissenschaftlich-chemischen Journale.

Wöchentlich eine Nummer.

**Jede Nummer enthält ein systematisches Inhaltsverzeichnis und ein alphabetisches Namenregister.**

Jährlich 2 Bände. Preis des Bandes M. 30.—.

Wöchentlicher Überblick über die neueste *Litteratur aller Länder* auf allen Gebieten der Chemie. — *Referate systematisch* nach den Hauptzweigen der Chemie, innerhalb derselben nach dem Stoff geordnet.

Zahlreiche Abbildungen der neuesten Apparate.



- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| I. Physikalische Chemie.           | VIII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.    |
| II. Allgemeine Chemie.             | IX. Pharmazeutische Chemie.                |
| III. Anorganische Chemie.          | X. Agriculturchemie.                       |
| IV. Organische Chemie.             | XI. Mineralogische und geologische Chemie. |
| V. Gärungchemie und Bakteriologie. | XII. Analytische Chemie.                   |
| VI. Physiologische Chemie.         | XIII. Technische Chemie.                   |
| VII. Medizinische Chemie.          |  |

Notwendige Ergänzung aller Zeitschriften und Handbücher. — *Gesamtbild der wissenschaftlichen Bewegung* auf dem Gebiet der *theoretischen* und *praktischen* Chemie.

Zahlreiche Abbildungen der neuesten Apparate.

Jeder Band *zuverlässiges Nachschlagebuch* über die Arbeiten aller Forscher und über alle für die Wissenschaft gewonnenen neuen Resultate.

Zu beziehen durch die meisten Buchhandlungen des In- und Auslandes, durch die Post, sowie direkt von der Verlagsbuchhandlung. Postzeitungsliste 1891 No. 1339.

 Probenummern unentgeltlich und postfrei. 



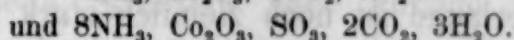
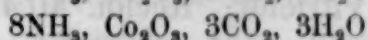
## Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodumbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

### IV.<sup>1</sup>

Schon 1877 beschrieb VORTMANN<sup>2</sup> einige kohlensäurehaltige Oktamminkobaltsalze, nämlich die Verbindungen:



Auf die erste derselben kommt er 1882 zurück,<sup>3</sup> indem er 1 Mol. Wasser mehr darin findet als früher. Aber es ist doch erst 1889,<sup>4</sup> da er aufs neue das Sulfat und außerdem das Nitrat und das Chlorid:

$8\text{NH}_3, \text{Co}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 2\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  und  $8\text{NH}_3, \text{Co}_2\text{O}_2\text{Cl}_2, 2\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  beschreibt, daß er sich eine bestimmte Vorstellung von der Konstitution dieser Verbindungen gebildet zu haben scheint. In der ersten Abhandlung werden die zwei Karbonate einfach saures und neutrales Oktamminkarbonat genannt, das Sulfat erhält den etwas eigentümlichen Namen: kohlensaures Oktamminsulfat. 1889 aber nennt er das Nitrat Nitratokarbonat, das Sulfat Sulfatokarbonat u. s. w. und nimmt an, daß diese Verbindungen der Oktamminreihe „den von JÖRGENSEN eingehend untersuchten Nitrato-, Sulfato-, Chloro- u. s. w. Purpureosalzen der Decamminreihe entsprechen“. Das Einzige jedoch in VORTMANN'S Abhandlung, welches als Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung angeführt werden konnte, ist, daß sein Nitratokarbonat,  $\text{NO}_3 \cdot (\text{Co}, 4\text{NH}_3) \cdot \text{CO}_3$ , in der richtigen Menge kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Weingeist ein Salz abscheidet, das die Zusammensetzung  $\text{NO}_3 \cdot (\text{Co}, 4\text{NH}_3) \cdot \text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  hat, und welches er Nitratosulfat nennt. Für diese Betrachtung des Salzes führt er aber wieder keinen anderen Beweis an als die Bildungsweise. Und doch war ein Beweis hier sehr von nöten, denn es giebt Pentamminroseosalze von der analogen Zusammensetzung. So ist Pentamminroseo-

<sup>1</sup> Die früheren drei Abhandlungen finden sich im *Journ. pr. Chem.* [2], 41, 429, 42, 206 und 45, 274.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10, 1457. <sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 1895.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 2649.

kobaltnitratsulfat,<sup>1</sup>  $(\text{Co}, 5\text{NH}_3, \text{OH}_2) : \frac{\text{NO}_3}{\text{SO}_4}$ , mit dem Nitratokobaltsulfat,<sup>2</sup>

$\text{NO}_3 \cdot (\text{Co}, 5\text{NH}_3) \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nur isomer, aber keineswegs identisch. Aber zudem entsteht VORTMANN'S Nitratosulfat nach meinen Untersuchungen gar nicht unter den angegebenen Umständen. Aus der nach seiner Angabe bereiteten Lösung scheiden 2 Vol., in Anteilen zugesetzter Weingeist von 95% Tr. allerdings ein krystallinisches Salz ab; dasselbe ist aber Tetramminroseosulfat. Es zeigt alle für diese Salzreihe charakteristischen Reaktionen (vgl. unten) und enthält nur Spuren von Salpetersäure (gef. 46.36%  $\text{CoSO}_4$ , 36.21%  $\text{SO}_3$ , 8.17% Verlust neben Vitriolöl; Rechn. 46.41; 35.93; 8.08; vgl. unten). Die Mutterlauge ist noch ziemlich stark gefärbt und liefert mit mehr, am besten absolutem Weingeist eine blaßrote Fällung, zweifelsohne von Tetramminroseonitrat, das jedoch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Der einzige Beweis VORTMANN'S hat somit vollständig versagt.

In der That hat nun auch ein näheres Studium VORTMANN'S kohlenensäurehaltiger Tetramminsalze (wie sie wohl richtiger zu nennen sind) mir gezeigt, daß die Salze, welche er als Nitrato-, Sulfato-, Chlorokarbonat betrachtet, eine ganz andere Konstitution haben, indem sie alle derselben Reihe angehören und das Nitrat, Sulfat, Chlorid und Karbonat einer Reihe Tetrammin-Karbonatopurpureosalze (oder vielleicht richtiger einer Art Violeosalze<sup>3</sup>) darstellen. Allerdings werden sie fast augenblicklich und schon in der Kälte durch verdünnte Säuren unter Kohlensäureentwicklung zersetzt, indem sich nach Umständen Tetramminpurpureo- oder Tetramminroseosalze der betreffenden Säuren bilden. Um ein Beispiel anzuführen, geht das feste Karbonatochlorid:  $\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$  mit halbverdünnter Salzsäure in der Kälte unter Kohlensäureentwicklung fast vollständig in Tetrammin-Chloropurpureochlorid,  $\text{Cl} \cdot (\text{Co}, 4\text{NH}_3, \text{OH}_2) \cdot \text{Cl}_2$  über; mit ganz verdünnter, z. B. normaler, Salzsäure entsteht dagegen fast ausschließlich Tetramminroseochlorid,  $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{Cl}_3$ . Diese Erscheinung, daß die Karbonatopurpureosalze schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Säuren ihre Kohlensäure entwickeln, liegt offenbar in der eigentümlichen Natur der Kohlensäure. Sonst aber zeigt die Kohlensäure dieser Salze nicht ihre gewöhnlichen Reaktionen. Obwohl der Gehalt an dieser Säure zuweilen bis  $\frac{1}{3}$  des Gewichts

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. [2], 31, 51. <sup>2</sup> Das. [2], 23, 244.

<sup>3</sup> Das. [2], 41, 448.



der Salze steigt, läßt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch ein klares Gemisch von Chlorcalcium und Ammoniak nachweisen. Beim Kochen aber scheidet sie sich als Calciumkarbonat, und zwar vollständig, aus. Noch deutlicher geht der Charakter dieser Salze aus ihren Doppelzersetzungen hervor. Denn hierbei bleibt die Gruppe  $\text{CO}_3$  unversehrt, während das eine Äquivalent elektro-negative Radikal mit anderen vertauscht wird. So ist das Platinchloriddoppelsalz  $[\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3]_2 \cdot \text{PtCl}_6$ , das Goldchloriddoppelsalz  $(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3) \cdot \text{AuCl}_4$  u. s. w. Außerdem haben aber die löslichen Salze gemeinsame Reaktionen. So liefern das Nitrat, das Sulfat, das Chlorid, das Bromid, das Jodid, das normale Karbonat sämtlich mit Natriumdithionat beim Schütteln oder kurzem Stehenlassen das prachtvoll glänzende Karbonatodithionat,  $[\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3]_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_6$ , als rhomboidale Tafeln von  $68^\circ$ . Ebenfalls geben das Nitrat, das Sulfat und das Chlorid genau dieselben Reaktionen mit Natriumplatinchlorid, Kaliumplatinchlorür und Kaliumgoldchlorid. Endlich kann ich als experimentum crucis anführen, daß in dem normalen Karbonat,  $[\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3]$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ , ein Drittel und nur ein Drittel der Kohlensäure schon in der Kälte durch Chlorcalcium gefällt wird, wobei die früher stark alkalische Flüssigkeit neutral wird, indem sich Karbonatochlorid bildet.

Betreffend die Darstellung, so werden die erwähnten schwer löslichen Salze durch Fällung mittelst neutraler Fällungsmittel, die leicht löslichen direkt aus den entsprechenden Kobaltosalzen wesentlich nach VORTMANN'S Darstellungsweise bereitet. Auf letztere Weise werden besonders das Nitrat, das Sulfat, das Bromid und das Jodid leicht und in reichlicher Menge beim Auskrystallisieren aus den langsam erkalteten Lösungen erhalten, das Chlorid dagegen muß durch Weingeist aus der passend eingeeengten Lösung ausgeschieden werden.

Folgende Salze dieser Reihe habe ich etwas genauer untersucht.

Karbonatosulfat,  $(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3)_2 \cdot \text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ . — Zur Darstellung löst man 20 g Kobaltkarbonat unter Erwärmen in der eben nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure und gießt die klare Lösung (etwa 100 ccm) in ein Gemisch von 250 ccm konz. Ammoniak mit einer Lösung von 100 g kohlensaurem Ammoniak in 500 ccm Wasser. Die entstandene tiefviolette Lösung wird durch 2- bis 3-stündiges Durchsaugen von Luft oxydiert, und die jetzt blutrote Lösung, welche basisches Pentamminroseosalz enthält, wird auf dem Wasserbade, unter recht häufigem Zusatz von einem Stück kohlensaurem Ammoniak, auf 300 ccm eingeeengt, dann von ein wenig abgeschiedenen

schwarzen Kobaltoxyden abfiltriert und weiter auf dieselbe Weise auf 200 ccm eingedampft. Bei langsamem Erkalten scheidet sich dann in reichlicher Menge das Salz als prachtvolle, granatrote, glänzende, anscheinend quadratische Prismen ab, oftmals 1 cm lang und ein paar Millimeter im Durchmesser. Nach Abgießen der Mutterlauge, Abtropfenlassen auf Filtrierpapier und einmaligem Waschen mit der gesättigten Lösung des abgetropften, trockenen Salzes sind sie rein. So werden etwa 16 g reines Salz erhalten, aber bei weiterem Verdampfen der Mutterlauge unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak kann noch ebensoviel erhalten werden. Das am letzten auskristallisierte scheidet sich in Tafeln aus. Es zeigt dieselben Reaktionen wie das Nitrat (s. u.). In verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Kohlensäureentwicklung als Tetramminroseokobaltsulfat (s. unten.). Erheblich schwieriger löslich in Wasser als das Nitrat. Verliert alles Wasser neben Vitriolöl, dann nichts bei 100°. Die Analyse ergab genau die von VORTMANN gefundene Zusammensetzung.

0.4870 g verloren neben Vitriolöl 0.0486, dann bei 100° nur noch 0.0007 und ließen beim schwachen Glühen 0.2883 g  $\text{CoSO}_4$ , welche beim Anfeuchten mit konz. Schwefelsäure und wiederholtem, schwachem Glühen nicht ihr Gewicht änderten.

		Rechnung	Gefunden
Co	59	22.52	22.52
$\text{SO}_4$	80	15.27	15.27
$3\text{H}_2\text{O}$	54	10.31	10.21.

Karbonatnitrat,  $2(\text{CO}_3 : \text{Co} . 4\text{NH}_3 . \text{NO}_3)$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . — Wird wie das Sulfat dargestellt, nur mit Anwendung verdünnter Salpetersäure statt Schwefelsäure. Die bei obigen Mengen zuerst auskristallisierenden 20 g des Salzes sind rein; die beim Einengen der Mutterlauge unter Zusatz von kohlensaurem Ammon noch zu gewinnenden 5 bis 8 g enthalten, jedoch nur in sehr geringen Mengen, das entsprechende Pentamminsalz. Sie werden daher in 15 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter Schütteln gelöst, wobei das weit schwerer lösliche Pentamminsalz zurückbleibt, und die klare Lösung, mit 2 bis 3 Vol. Weingeist von 95% Tr. in Anteilen versetzt, das reine Salz, obwohl nicht ganz vollständig, in glänzenden, karmoisinroten Krystallblättchen abscheidet, mit Weingeist unter Saugen zu waschen und an der Luft zu trocknen. Rhombische Tafeln, nicht selten rektangulär, aber mit einem oder mehreren Ecken unter einem Winkel von 35° abgeschnitten. Löst sich in etwa 15 Tln. kaltem



Wasser mit tief karmoisinroter Farbe. Die konz. Lösung wird sehr bald durch Natriumdithionat, die mit 2 Vol. Wasser versetzte durch Jodkalium, Natriumgoldchlorid oder Kaliumplatinchlorür, die noch viel stärker verdünnte durch Natriumplatinchlorid gefällt unter Abscheidung der unten zu beschreibenden Salze. Das Karbonatniträt hält sich unverändert neben Vitriolöl, verliert aber bei 100° sein Krystallwasser und nimmt es beim Stehen über Wasser wieder auf. Meine Analysen bestätigen ganz die von VORTMANN gefundene Zusammensetzung.

0.4349 g, welche in lufttrockenem Zustande bei 24stündigem Stehen neben Vitriol nur unerhebliche Spuren verloren hatten, verloren in 24 Stunden bei 100° 0.0153, in weiteren 24 Stunden nur noch 0.0002 g. Auf dem Wasserbad mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft und dann schwach geglüht, liefen sie 0.2606 g  $\text{CoSO}_4$ , nach Anfeuchten mit konz. Schwefelsäure und wieder geglüht, 0.2613 g.

0.4106 g (desgl.) verloren in 24 Stunden bei 100° 0.0147 g und wogen nach 24stündigem Stehen neben Wasser 0.4100 g.

0.5050 g wurden mit einem vorher gekochten und filtrierten Gemenge von Chlorcalcium und Ammoniak gekocht. Es gelang jedoch nicht, das abgeschiedene Calciumkarbonat ganz kobaltfrei zu waschen. Nach Weißglühen wurden 0.1135 g  $\text{CaO} + \text{Co}_3\text{O}_7$ , welche nach Auflösen in Salzsäure, Übersättigen mit Ammon und Zusatz von Schwefelammonium etwas Schwefelkobalt lieferte, das in 0.0084 g  $\text{CoSO}_4$  umgewandelt wurde.

		Rechnung	Gefunden
Co	59	22.87	22.84
$\text{CO}_3$	60	23.26	23.19
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	9	3.49	3.52 3.58

Karbonatochlorid,  $(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3) \cdot \text{Cl}$ . — Das Salz wurde von VORTMANN durch Erhitzen des Nitrats mit konz. Salmiaklösung und Ausfällung durch Alkohol erhalten. Weiteres teilt er über das Salz nicht mit, aber seine Analysen zeigen, daß dasselbe nicht rein war. Ich habe eine ähnliche Darstellungsweise versucht, indem ich in der kalt gesättigten Lösung von 2 g des Nitrats 5 g reinen Salmiak löste und die Flüssigkeit mit 3 Vol. Weingeist von 95% Tr. in Anteilen versetzte. Hierbei schied sich bald ein prächtig glänzendes, blättriges, karmoisinrotes Salz ab, das sich jedoch unter der Flüssigkeit nach einigen Stunden in Nadeln verwandelte. Das mit einem Gemenge von 3 Vol. Weingeist und 1 Vol. Wasser gewaschene Salz zeigte sich jedoch noch salpetersäurehaltig und wurde erst bei Wiederholung der ganzen Operation rein (s. u. die erste Analyse). Bei dem großen Verlust, welchen diese Darstellungsweise mitführt, habe ich es daher vorgezogen, das Salz etwa wie das

Sulfat herzustellen. Die oxydierte Lösung wird unter stetigem Zusatz von festem, kohlensaurem Ammon bis auf 250 ccm eingeeengt und filtriert, das Filtrat auf 300 ccm verdünnt und kalt mit 2 bis 3 Vol. Weingeist in Anteilen versetzt. So wird das Salz in prachtvoll glänzenden, aber selten gut ausgebildeten, karmoisinroten Blättchen abgeschieden. Sie bilden rhombische Tafeln und scheinen sehr nahe von derselben Gestalt wie die des Nitrats. Unter der Flüssigkeit verändern sie sich im Verlauf einiger Stunden in einen weit weniger voluminösen Niederschlag von vier- und sechsseitigen Prismen, durch verschiedene Domen beendigt. (Besonders häufig scheint  $\infty \bar{P}_2 . \bar{P} \infty$  zu sein.) Das Salz wird wie oben gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 24 g an rohem Salz, das zum Reinigen wieder in Wasser gelöst und mit Weingeist gefällt wird. Aus dem Jodid erhält man beim Zusammenreiben mit frisch gefälltem Chlorsilber und Wasser sogleich eine reine Lösung des Chlorids. Sehr leicht löslich. Die Lösung zeigt dieselben Reaktionen wie das Nitrat. Verliert neben Vitriolöl nur Spuren. Bei 100° verliert es langsam aber stetig an Gewicht. Bei dem entsprechenden Bromid geschieht dies schneller. Ich habe hier einen Gewichtsverlust von über 26% beobachtet im Verlauf von 16 Tagen, ohne daß das Gewicht konstant wurde. Nach VORTMANN hält das Chlorid  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (auf 1 At. Co); aber seine Analyse stimmt überhaupt nicht gut. Nach meinen Chlorbestimmungen ist das Salz zweifellos wasserfrei, wie das Bromid und Jodid.

0.4640 g (aus dem Nitrat; Nadeln, welche in mehreren Tagen neben Vitriolöl nur Spuren verloren hatten) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.3000 g AgCl.

0.4961 (Blättchen; aus  $\text{CoCl}_2$ ; desgl.) lieferten 0.3133 g AgCl.

0.5069 (Nadeln; desgl.) ergaben 0.3259 g AgCl.

	Rechnung		Gefunden		
Cl	35.5	15.96	15.99	15.71	15.86.

Karbonatobromid,  $(\text{CO}_3 : \text{Co} . 4\text{NH}_3) . \text{Br}$ . — Krystallisiert leicht und kann daher ganz wie das Sulfat dargestellt werden, nur mit Anwendung verdünnter Bromwasserstoffsäure. Nur die erste Krystallisation ist rein, doch ist die Ausbeute etwa 24 g schöne, bräunlich-violette, ziemlich große Nadeln von derselben Gestalt, wie die des Chlorids. Verliert nichts neben Vitriolöl, zersetzt sich langsam bei 100° (vgl. das Chlorid). Weit schwieriger löslich als das Chlorid.

0.4652 g lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.3282 g AgBr.

	Rechnung		Gefunden	
Br	80	29.96	30.02.	



**Karbonatojodid.**  $(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3) \cdot \text{J}$ . — 1. Wird fast vollständig gefällt aus einer Lösung von 2 g Nitrat in 50 ccm kaltem Wasser auf Zusatz von 5 g festem Jodammonium als karmoisinroter Niederschlag von kleinen Nadeln, — mit einem Gemisch von 1 Vol. Wasser und 3 Vol. Weingeist von 95% zu waschen. Ausbeute 2.2 g (Rechn. 2.43), aber das so dargestellte hält noch Salpetersäure, doch nur Spuren. — 2. Man löst 20 g kohlensaures Kobaltoxydul in der eben nötigen Menge verdünnter Jodwasserstoffsäure, füllt das Filtrat auf 100 ccm auf und gießt es in ein Gemisch von 250 ccm konzentriertem Ammoniakwasser mit 200 g kohlensaurem Ammon, in 1 Liter Wasser gelöst (wird nicht so viel kohlensaures Ammon verwendet, scheidet sich  $\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  ab, das schwierig oder gar nicht von dem Sauerstoff der Luft beeinflusst wird), oxydiert wie gewöhnlich und dampft unter stetigem Zusatz von kohlensaurem Ammon auf 500 ccm ein. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in reichlicher Menge als braunviolette, etwas bronzeglänzende Nadeln ab und ist zwischen Papier stark zu pressen und mit der gesättigten Lösung des gepressten Salzes zu waschen. Die Mutterlauge liefert noch mehr; im ganzen werden über 40 g reines Salz erhalten. Weit schwieriger löslich als das Chlorid und Bromid. Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.5185 g (aus dem Nitrat; hielt Spuren von Salpetersäure) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.3854 g AgJ,

0.5069 g (aus  $\text{CoJ}_2$ ) ergaben 0.3778 g AgJ.

	Rechnung	Gefunden
J. 127	40.45	40.17 40.28.

**Karbonatogoldchlorid,**  $2[(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3) \cdot \text{AuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Filtriert man 2 g des Nitrats, in 40 ccm kaltem Wasser gelöst, in 40 ccm einer Lösung von neutralem Natriumgoldchlorid ein, wovon 1 ccm = 0.050 g Gold, so scheidet das Salz sich sehr bald als reichlicher bräunlichroter, glänzender, grofs-krystallinischer Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop als rhomboidale Tafeln, Aggregate solcher, und flache Nadeln erscheint. Nach einigem Stehen zuerst einmal mit kaltem Wasser, dann einmal mit Weingeist von 50%, schliesslich mit Weingeist von 95% zu waschen. In letzterem fast absolut unlöslich, in Wasser etwas löslich. Ausbeute an lufttrockenem Salz 3.10 g (Rechn. 4.14). Verliert nichts neben Vitriolöl; bei 100° geht das Krystallwasser fort.

0.4854 g (welche in 24 Stunden neben Vitriolöl nicht an Gewicht verloren hatten), verloren bei 100° in 5 Std. 0.0081, in 24 Std. nur noch 0.0002 g, wurden dann in heifser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur Trockne verdampft und

schwach geglüht, wo 0.3270 g Au + CoSO<sub>4</sub> blieben, die, nach Befeuchten mit Schwefelsäure wieder geglüht, 0.3264 g wogen und 0.1790 g Au hielten.

0.4592 g (desgl.) ergaben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure 0.1697 g Au. Aus dem Filtrat wurden nach Wegkochen der schwefligen Säure 0.4892 g AgCl erhalten.

Rechnung			Gefunden	
Co	59	11.03	11.14	—
Au	197	36.82	36.88	36.73
4Cl	142	26.54	—	26.46
$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	9	1.67	1.70	—

Karbonatoplatinchlorür, (CO<sub>3</sub>:Co.4NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. — Die Lösung von 2 g des Nitrats in 40 ccm kaltem Wasser wird durch eine Lösung von 2 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 25 ccm kaltem Wasser sehr bald und annähernd vollständig gefällt. Die obenstehende Flüssigkeit hält deutlich genug Überschufs von Platinsalz. Der Niederschlag ist glänzend, karmoisinrot und zeigt sich unter dem Mikroskop als breite, farnkrautähnlich gebaute Blätter, häufig kreuzweise zusammengewachsen. Wird zuerst mit kaltem Wasser, das sehr schwer löst, dann mit Weingeist von 50%, schliesslich mit starkem Weingeist, der gar nicht löst, gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 2.58 g (Rechn. 2.73). Verliert nichts neben Vitriolöl, oder während 24 Stunden bei 100°.

0.5182 g ergaben nach Schmelzen mit Natriumkarbonat 0.2548 g Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Pt, welche in 0.3653 g CoSO<sub>4</sub> + Pt verwandelt wurden, die 0.1421 g Platin hielten; ausserdem wurden 0.4159 g AgCl erhalten.

Rechnung			Gefunden	
Co	59	16.60	16.46	
Pt	195	27.43	27.42	
4Cl	142	19.97	19.86	

Karbonatoplatinchlorid, (CO<sub>3</sub>:Co.4NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.PtCl<sub>6</sub>.2H<sub>2</sub>O. — Eine verdünnte Lösung des Nitrats oder des Chlorids (1:100) giebt mit ganz säurefreiem Natriumplatinchlorid eine fast vollständige Fällung. Der Niederschlag ist rötlich-chamoisfarben und zeigt unter dem Mikroskop häufig nur Warzen, deren Ränder Krystallblättchen zeigen, häufig aber auch Sterne von flachen Nadeln. Aus noch verdünnterer Lösung (1:150) erscheint die Fällung langsamer, ist weit deutlicher krystallinisch und eigentümlich bräunlich-rot und zeigt unter dem Mikroskop gewöhnlich quadratische Tafeln. Zur Darstellung wurden 2 g des Chlorids oder Nitrats in 300 ccm kaltem Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge einer Lösung von entwässertem Natriumplatinchlorid (1:20) versetzt. Nach mehrstündigem Stehen unter häufigem Umrühren wurde filtriert, ein



paar mal mit kaltem Wasser unter Saugen, dann mit Weingeist gewaschen, in welch' letzterem das Salz ganz unlöslich ist. Die Ausbeute ist fast die berechnete. Neben Vitriolöl verliert das Salz die Hälfte, bei 100° die andere Hälfte seines Krystallwassers.

0.5090 g (an der Luft getrocknet; aus dem Nitrat) verloren neben Vitriolöl 0.0125 g, bei 100° in 24 Stunden noch 0.0115 g, in weiteren 24 Stunden kaum Erkennbares und lieferten, wie das Platinchlorürdoppelsalz behandelt, 0.2183 g  $\text{Co}_6\text{O}_7 + \text{Pt}$ , 0.3136 g  $\text{CoSO}_4 + \text{Pt}$ , 0.1205 g Pt und 0.5474 g AgCl.

0.5075 g (desgl.; aus dem Chlorid) verloren neben Vitriolöl 0.0134 g, bei 100° 0.0102 g und gab beim Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen 0.3095 g  $\text{Co}_6\text{O}_7 + \text{Pt}$  und 0.1220 g Pt.

		Rechnung	Gefunden	
2Co	118	14.42	14.44	14.22
Pt	195	23.84	23.67	24.02
6Cl	213	26.04	26.20	—
H <sub>2</sub> O	18	2.20	2.45	2.66
H <sub>2</sub> O	18	2.20	2.66	2.20

Karbonatodithionat,  $(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3)_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_6$ . — Die kalt gesättigten Lösungen des Nitrats, Chlorids, Bromids, Sulfats (und auch des Jodids, wegen seiner gröfseren Schwerlöslichkeit jedoch langsamer) liefern alle mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumdithionat einen prachtvollen, krystallinischen, karmoisinroten Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus rhomboidalen Tafeln von 68° bestehend zeigt. Mit wenig kaltem Wasser, dann mit halbverdünntem Weingeist zu waschen. Aus 3 g des Nitrats wurden so mit 15 ccm einer Lösung von Natriumdithionat (40 : 250) 2.70 g (Rechn. 3.10) lufttrockenes Salz erhalten. Verliert neben Vitriol nur schwache Spuren.

0.4667 g (neben Vitriolöl getrocknet), lieferten, nach schwachem Glühen, mit konz. Schwefelsäure befeuchtet und wieder geglüht, 0.2700 g  $\text{CoSO}_4$ .

0.4075 g (desgl.; 2. Darst.) ergaben 0.2350 g  $\text{CoSO}_4$ .

0.5259 g wurden in schräg gestellter Flasche mit Salpetersäure und Salzsäure zersetzt, im Tiegel zur Trockne verdampft und schwach geglüht. So wurden 0.3048 g  $\text{CoSO}_4$  erhalten.

		Rechnung	Gefunden	
2Co	118	22.10	22.02	22.01
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	160	29.96	—	—
				29.92

Karbonatokarbonat,  $(\text{CO}_3, \text{Co}, 4\text{NH}_3)_2 \cdot \text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . — Wird leicht rein erhalten beim Zusammenreiben von 5 g gepulvertem Karbonatojodid mit dem aus 10 g Silbernitrat frisch gefälltem Silberkarbonat und nicht viel mehr Wasser, als letzteres einschließt. Das Filtrat von den unlöslichen Silbersalzen ist tief karmisoinrot, silber- und jodfrei und scheidet auf Zusatz von 2 bis 3 Vol. starkem

Weingeist in Anteilen das Karbonatokarbonat aus als glänzenden, blättrig-krystallinischen karmoisinroten Niederschlag, der, mit einem Gemenge von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Weingeist gewaschen und trocken gesogen, sogleich in einer Glocke neben Vitriolöl in etwa 12 Stunden getrocknet wird. So wird er vor der Kohlensäure der Luft geschützt, verliert jedoch gleichzeitig etwa 1 Prozent seines Krystallwassers. Unter dem Mikroskop zeigt er sich aus dünnen rhombischen Blättern von etwa  $72^\circ$  bestehend. Sehr leicht in Wasser löslich mit stark alkalischer Reaktion. Die Lösung wird fast sogleich und annähernd vollständig durch Natriumdithionat in gewöhnlicher Weise gefällt. Neben Vitriolöl verliert das Salz alles Wasser, nimmt aber dann neben Wasser in 24 Stunden genau 3 Vol. Wasser auf und dann nicht mehr. Bei  $100^\circ$  tritt Zersetzung ein. In der Kälte fällt Chlorcalcium  $\frac{1}{3}$  der Kohlensäure als Calciumcarbonat. Beim Sättigen der konz. Lösung des Salzes mit Kohlensäure und Fällen mit Weingeist, wird wie es VORTMANN<sup>1</sup> angab, das saure Carbonat in schief abgeschnittenen Nadeln leicht erhalten. Die Analyse des normalen Salzes ergab genau die von VORTMANN ermittelte Zusammensetzung.

0.4217 g (neben Vitriolöl vollständig getrocknet) ergaben 0.2994 g  $\text{CoSO}_4$ .

0.5535 g (desgl.) ergaben, mit Chlorcalcium in der Kälte gefällt u. s. w., 0.0702 g gebrannten Kalk.

0.6488 g (desgl.) nahmen in 24 Stunden, neben Wasser gestellt, 0.0798 g auf = 12.45%, dann nicht mehr. (Rechn. für  $3\text{H}_2\text{O}$  = 12.44%).

	Neben Vitriolöl	Rechnung	Gefunden
2Co	118	27.19	27.10
$\text{CO}_3$	60	13.82	13.56

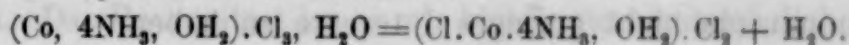
Die Hauptveranlassung obiger Untersuchung waren indessen nicht die Karbonatotetramminsalze selbst, sondern die mit Hülfe jener darstellbaren Tetramminroseokobaltsalze, von welchen VORTMANN ein paar dargestellt und flüchtig beschrieben hat, über welche unsere Kenntnisse aber höchst unvollständig sind. Schon 1877 stellte VORTMANN<sup>2</sup> das Chlorid dieser Reihe dar, doch gelang es ihm nicht, dasselbe in reinem Zustande und besonders nicht frei von Pentamminroseochlorid zu erhalten. Jedoch teilt er mit, dafs es kleine hochrote, glänzende Krystalle bildet, und dafs es bei  $100^\circ$  in

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1896.

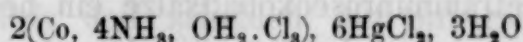
<sup>2</sup> " " " " 10, 1454.



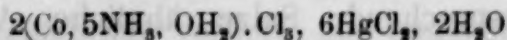
Chlorotetramminchlorid übergeht unter Abgabe von 1 Mol. Wasser, das er als Krystallwasser betrachtet:



Die Darstellungsweise, welche er, doch ohne dieselbe geprüft zu haben, als die beste betrachtet, ist Lösen des Chlorotetramminchlorids in schwachem, erwärmtem Ammoniak und Fällen der gut abgekühlten Lösung mit konz. Salzsäure. Dafs diese Weise nicht zum Zweck führt, indem man so Pentamminroseochlorid erhält, habe ich später nachgewiesen.<sup>1</sup> Auch das Tetramminroseosulfat, welches VORTMANN gleichzeitig,<sup>2</sup> obwohl als ein dem Praseokobaltchlorid entsprechendes Salz, beschrieb, bietet seiner Darstellungsweise nach keine Garantie für Reinheit, obwohl besonders eine der angeführten Analysen sehr nahe mit der von mir gefundenen Zusammensetzung des reinen Salzes stimmt (vergl. unten). Von den Eigenschaften des Sulfats wird nur erwähnt, dafs es hochrote Nadeln bildet und bei 110° alles Wasser verliert und dabei violett wird. 1882 kommt VORTMANN<sup>3</sup> wieder auf das Tetramminroseochlorid zurück, welches er nun auch einmal mit 3 Mol. Wasser (auf 1 At. Kobalt) erhält, ohne dafs aber Darstellungsweise oder Eigenschaften gröfsere Reinheit als früher verbürgen. Jetzt stellt er auch ein Quecksilberchloriddoppelsalz des Chlorids dar, welchem er die Formel



gibt, und das in Gestalt eines blafsroten krystallinischen Niederschlags beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Tetramminroseochlorid mit Quecksilberchloridlösung sofort gebildet wird. Da indessen reines Tetramminroseokobaltchlorid nach meinen Untersuchungen gar nicht durch Quecksilberchlorid gefällt wird, ja sich in annähernd gesättigter ( $\frac{1}{5}$  normaler) Quecksilberchloridlösung wie in Wasser löst, und da VORTMANN keine Stickstoffbestimmung in seinem Salze ausführte, wird es wahrscheinlich Pentamminroseokobalt-Quecksilberchlorid



sein, welches er untersucht hat; denn da das Molekül des letztgenannten Salzes 2199, während das VORTMANN'S Formel entsprechende Molekül 2183 ist, müssen alle übrigen Bestandteile sich in fast absolut derselben Menge vorfinden.

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. [2], 42, 2210.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1456.

<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1891.

Hierauf beschränkt sich, was man bisher von Tetramminroseokobaltsalzen gewußt hat, und doch schien eine nähere Untersuchung derselben mir ein nicht geringes Interesse zu haben.

In früheren Arbeiten habe ich dargethan, oder es wenigstens in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, daß das gewöhnliche

Chloropurpureokobaltchlorid  $\text{Co} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{a.Cl} \\ \text{a.a.a.a.Cl} \end{Bmatrix}$  (wo  $\text{a} = \text{NH}_3$ ) ist, daß

Luteochlorid sich daraus ableitet, indem eine Ammoniakgruppe sich zwischen Metall und Chlor an der Purpureovalenz einfügt, also

$\text{Co} \begin{Bmatrix} \text{a.Cl} \\ \text{a.Cl} \\ \text{a.a.a.a.Cl} \end{Bmatrix}$  ist, daß Pentamminroseochlorid entsteht, indem die

letztgenannte Ammoniakgruppe durch ein mit Wasser isomeres,

divalentes Radikal  $\text{OH}_2$  ersetzt wird, folglich  $\text{Co} \begin{Bmatrix} \text{OH}_2.\text{Cl} \\ \text{a.Cl} \\ \text{a.a.a.a.Cl} \end{Bmatrix}$  ist, daß

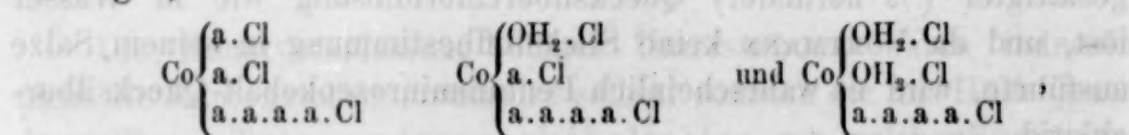
aber auch die einzelstehende Ammoniakgruppe in Chloropurpureokobaltchlorid mit demselben Radikal  $\text{OH}_2$  vertauscht werden kann,

wo dann Chlorotetramminkobaltchlorid  $\text{Co} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH}_2.\text{Cl} \\ \text{a.a.a.a.Cl} \end{Bmatrix}$  entsteht, und

daß genau dieselben Verhältnisse bei den Chromammoniakverbindungen obwalten. Wenn nun diese ganze Auffassung richtig ist, werden eben die Tetramminroseokobaltsalze ein besonderes Interesse in diesem Zusammenhang darbieten, indem bei diesen die zwei genannten Substitutionen von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{OH}_2$  gleichzeitig vorkommen

sollten, so daß das Tetramminroseochlorid  $\text{Co} \begin{Bmatrix} \text{OH}_2.\text{Cl} \\ \text{OH}_2.\text{Cl} \\ \text{a.a.a.a.Cl} \end{Bmatrix}$  sein sollte.

Und dies sollte sich dadurch zeigen, daß die drei analogen Verbindungen,



sowie andere entsprechende Salze ähnliche Analogien darbieten müßten, wie ich sie früher für die Luteo- und Roseosalze nachwies.<sup>1</sup> Daß nun dem so ist, ist mir in der That gelungen, darzulegen.

Bei der Darstellung der Tetramminroseokobaltsalze bin ich von den reinen Karbonatotetramminsalzen ausgegangen. Jedoch hat die Untersuchung verschiedene Schwierigkeiten dargeboten, indem mehrere der Roseosalze höchst unbeständig sind. So können das Chlorid

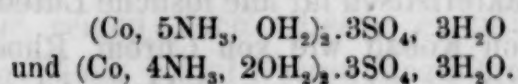
<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. [2] 29, 409.



und das Bromid nicht auch nur einige Wochen aufbewahrt werden, ohne teilweise in Purpureosalze (d. h. Chlorotetramminsalze) überzugehen. Das Roseonitrat ist es mir bisher gar nicht möglich gewesen, in reinem Zustande zu erhalten. Indessen giebt es hervortretende Analogien genug zwischen den Tetramminroseosalzen auf der einen, den Pentamminroseo- und den Luteosalzen auf der anderen Seite, um zu zeigen, daß die oben angedeutete Auffassung ihre volle Berechtigung hat.

Erstens haben sowohl das Tetramminroseochlorid und das Tetramminroseobromid die richtige Zusammensetzung, nämlich  $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{Cl}_3$  und  $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{Br}_3$ . Sie krystallisieren beide ausschliesslich in scharf ausgebildeten, jedoch nicht regulären Oktaedern, ganz wie die entsprechenden Pentamminsalze. Die Farbe muß auch am nächsten hochrot genannt werden, beide sind jedoch nicht wenig dunkler als die Pentamminroseosalze. Neben Vitriolöl verlieren die lufttrockenen Salze in 24 Stunden nur schwache Spuren, bei  $100^\circ$  aber schon im Verlauf einer halben Stunde 1 Mol. Wasser und gehen hierbei in die entsprechende Chloro- und Bromotetramminsalze über. Dasselbe geschieht langsam in der Kälte, leicht bei Erwärmen mit resp. Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Die zwei Roseosalze sind im Gegensatz zu den entsprechenden Purpureosalzen in Wasser äußerst leicht löslich und scheiden mit Silbernitrat schon in der Kälte sofort und vollständig alles Chlor oder Brom als Chlor- und Bromsilber ab.

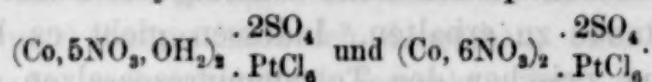
Auch das Pentammin- und das Tetramminroseosulfat sind analog zusammengesetzt, nämlich



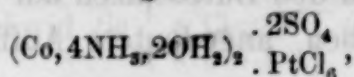
Das Tetramminsulfat krystallisiert wie das Pentamminsalz in hochroten quadratischen Prismen, durch eine Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt, ist wie letzteres ziemlich schwer löslich und sehr beständig. Das Pentamminsalz verliert, auf passende Weise auf  $99^\circ$  erhitzt, 3 Mol. Wasser,<sup>1</sup> das Tetramminsalz verliert schon neben Vitriolöl, obwohl etwas langsam, ebenfalls 3 Mol. Wasser. Beide sind dann noch Roseosalze. Bei  $100^\circ$  behält das Tetramminsalz, wie das Pentamminsalz bei  $110^\circ$ , noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser; so getrocknet haben aber beide ihren Charakter von Roseosalzen verloren.

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. [2] 31, 75.

Eine meiner wichtigsten Reaktionen auf Pentamminroseosalze, so-  
wie auf Luteosalze ist die Bildung der schwer löslichen, in glänzenden  
sechseitigen Tafeln krystallisierenden Sulfatplatinchloriddoppelsalze:

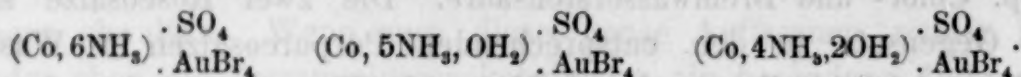


Ganz analog hiermit zusammengesetzt ist das Tetramminsalz:



welches auf ganz entsprechende Weise entsteht und wie jene in  
sechseitigen Tafeln krystallisiert, die hier wie bei dem Luteosalz  
ganz regelmässig sind, während sie bei dem Pentamminsalz kleine Ab-  
weichungen darbieten. Dafs alle drei Salze jedoch isomorph sind,  
wird daraus gesehen, dafs das Tetramminsalz in verdünnteren Lösungen  
nicht sogleich entsteht; wird aber eine Spur des Pentamminsalzes  
zugesezt, so erscheint es augenblicklich. Wie das Pentamminsalz  
verliert es kein Wasser bei 100°.

Eine andere bezeichnende Reaktion sowohl auf Pentamminroseo-,  
wie auf Luteosalze ist die Bildung der schönen, braunen, stark  
dichroitischen Sulfatgoldbromiddoppelsalze; auch diese Reaktion findet  
sich bei den Tetramminroseosalzen wieder. Die drei Salze sind:



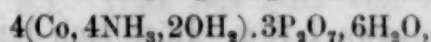
Alle krystallisieren in sehr schwer löslichen rektangulären Prismen  
oder Aggregaten solcher. Unter dem Mikroskope sind sie kaum zu  
unterscheiden, und ihr Dichroismus ist derselbe. Weder das Pent-  
ammin- noch das Tetramminsalz verliert Wasser bei 100°.

Besonders charakteristisch für alle lösliche Luteo- und Pentammin-  
roseosalze sowohl von Kobalt wie von Chrom, Rhodium und Iridium  
sind die in ausgezeichnet scharf ausgebildeten, rhomboederähnlichen,  
wahrscheinlich kurzen monoklinen Prismen, die an die einfacheren  
Formen des Augits auffallend erinnern, krystallisierenden, in Wasser  
und verdünnten Säuren unlöslichen Kobaltid-, Ferrid- und Chromid-  
cyandoppelsalze:  $(\text{R}, 6\text{NH}_3)_2 \cdot \text{RCy}_6$  und  $(\text{R}, 5\text{NH}_3, \text{OH}_2)_2 \cdot \text{RCy}_6$ . Auch  
diese finden sich bei den Tetramminroseokobaltsalzen wieder. Das  
Kobaltidcyansalz ist hier  $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2)_2 \cdot \text{CoCy}_6$ . Auch das Ferrid-  
cyansalz existiert. Beide krystallisieren in denselben, ungemein  
scharf ausgebildeten Formen wie die entsprechenden Luteo- und  
Pentamminroseosalze. In einer Beziehung zeigt sich jedoch ein Unter-  
schied. Während Luteo- und Pentamminroseo-Kobaltidcyanid mehrere  
Tage auf 100° ohne Gewichtsveränderung erhitzt werden können,

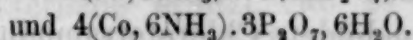
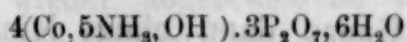


verliert Tetramminroseokobalt-Kobaltidcyanid alles Wasser bei 100° und wird dabei von karmoisinrot orange gelb. Dies ist doch nicht ohne Analogie; denn auch das Pentamminroseorhodium-Kobaltidcyanid verhält sich auf dieselbe Weise.<sup>1</sup> Man hat also in diesem Verhalten eine sichere Garantie dafür, daß das Tetramminsalz rein ist und keine erkennbare Spuren von Pentamminsalz enthält.

Noch giebt es eine Reaktion, welche fast alle löslichen Luteo- und Pentamminroseosalze zeigen, nämlich die Bildung der schwer löslichen, in sechsseitigen Tafeln krystallisierenden Doppelsalze mit Natriumpyrophosphat. Eine entsprechende Verbindung bilden die Tetramminroseokobaltsalze nicht; sie läßt sich auch nicht aus den Pentamminroseochromsalzen erhalten. Dagegen bildet die erstere leicht das nadelige normale Pyrophosphat:



welches, an der Luft getrocknet, analog zusammengesetzt ist mit den entsprechenden normalen Pentamminroeco- und Luteokobaltsalzen, nachdem dieselben neben Vitriolöl getrocknet worden sind:



In einer früheren Arbeit<sup>2</sup> habe ich nachgewiesen, daß die basischen Pentamminroseosalze allerdings auf Lackmus alkalisch reagieren, aber nicht Silberoxyd aus Silbernitrat abscheiden, so daß man, beim Titrieren der normalen Salze dieser Reihe mit Natron, unter Anwendung von Silbernitrat als Indikator, erst dann einen Niederschlag von Silberoxyd erhält, wenn soviel Natron zugesetzt worden war, daß  $\frac{1}{3}$  der Säure des normalen Salzes gesättigt wurde. Die Tetramminroseokobaltsalze zeigen auch dieses eigentümliche Verhalten, nur kann man hier genau soviel Natron hinzufügen, als zum Sättigen von  $\frac{2}{3}$  der Säure des normalen Salzes hinreicht, bevor die Flüssigkeit von Silberoxyd trübe wird. Während somit das basische Pentammin-

chlorid  $\text{Co} \begin{cases} \text{OH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{a. Cl} \\ \text{a. a. a. a. Cl} \end{cases}$  ist, ist das basische Tetramminchlorid  $\text{Co} \begin{cases} \text{OH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{OH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{a. a. a. a. C} \end{cases}$  zusammengesetzt.

Die hier hervorgehobenen Analogien sind von der Art, daß über die vollständig analoge Konstitution der Luteo-, der Pentamminroseo- und der Tetramminroseosalze kein Zweifel obwalten kann; sie

<sup>1</sup> Siehe *Journ. pr. Chem.* [2] 34, 406.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 44, 65.

bestätigen somit aufs neue meine Auffassung, daß das divalente Radikal  $\text{OH}_2$  in diesen Verbindungen einfach  $\text{NH}_3$  vertreten kann.

Hiernach lasse ich die experimentellen Belege obiger Analogien folgen.

Tetramminroseokobaltchlorid,  $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{Cl}_3$ .— Zur Darstellung kann man 5 g reines Karbonato-Tetramminchlorid in 25 ccm kaltem Wasser lösen, und zuerst 10 ccm verdünnte Salzsäure unter Umrühren zusetzen, bis sich alle Kohlensäure entwickelt hat, dann unter gutem Abkühlen 100 ccm konz. Salzsäure, wobei sich das Tetramminroseochlorid annähernd vollständig abscheidet. Nach Dekantieren mit konz. Salzsäure wird das Salz mit Weingeist von 95 % unter Saugen absolut säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausschließlich kleine, dunkel hochrote, kaum reguläre Oktaeder. Ausbeute etwa 5,5 g. Löst sich leicht in fast gesättigter Quecksilberchloridlösung, kann daher nicht Pentamminsalz in erheblicher Menge enthalten. Wird die gesättigte wässrige Lösung mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure versetzt, wobei sich das Salz grofsenteils ausscheidet, das Ganze dann einige Minuten im Wasserbade erhitzt, nach Abkühlen das gebildete Chlorotetramminsalz abfiltriert und mit halbverdünnter Salzsäure und dann mit Weingeist säurefrei gewaschen, so geben die letzten wässrigen Auszüge des lufttrocknen Niederschlags mit Wasserstoffplatinchlorid keine Trübung. Da Pentammin-Chloropurpureochlorid, welches sich, wenn das ursprüngliche Salz Pentamminroseochlorid enthalten hätte, hier angesammelt haben müfste, schon in sehr verdünnter Lösung (z. B. 1 : 1000) durch Wasserstoffplatinchlorid gefällt wird, war das Tetramminroseochlorid von Pentamminsalz sicherlich gänzlich frei. Neben Vitriolöl verliert es nur schwache Spuren, bis 100° sehr schnell 1 Mol. Wasser und geht dabei in Chlorotetramminchlorid über. Die Fällungsreaktionen werden unten bei den betreffenden Niederschlägen beschrieben.

0,4632 g (neben Vitriolöl getr.) verloren in  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 100° 0,0308 g, in 24 Stunden kaum mehr.

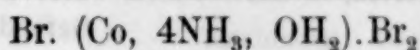
0,3792 g (desgl.) ergaben, mit Silbernitrat in der Kälte gefällt, 0,6051 g  $\text{AgCl}$ .

		Rechnung	Gefunden
3Cl	106,5	39,51	39,21
H <sub>2</sub> O	18	6,68	6,65

Tetramminroseokobaltbromid,  $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{Br}_3$ .— Man schüttelt 5 g reines, fein gepulvertes Karbonatobromid mit 50 ccm kaltem Wasser, wo es sich zum grofsen Teile löst, versetzt tropfenweise



mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört und alles gelöst ist, dann unter Abkühlen mit 150 ccm konz. Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,48), wo sich fast alles Tetramminroseobromid als dunkel hochrotes Pulver abscheidet. Unter dem Mikroskope zeigt es scharf ausgebildete, doch kaum reguläre Oktaeder ohne andere Formen. Nach Dekantieren der obenstehenden Flüssigkeit wird das Salz mit Weingeist von 95% gewaschen, worin es fast, jedoch nicht absolut unlöslich ist. Ausbeute an säurefreiem, lufttrockenem Salz 6,5 g. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl, aber bei 100° in einer halben Stunde 1 Mol. Wasser und geht dabei in grau-violettes Bromotetramminkobaltbromid,



über; doch verliert es bei weiterem Verweilen bei 100° immer mehr an Gewicht (s. u.). Daß das Salz von Pentamminroseobromid frei war, wurde auf ähnliche Weise wie bei dem Chloride geprüft. 1 g des Salzes wurde in 10 ccm kaltem Wasser gelöst, mit 10 ccm konz. Bromwasserstoffsäure versetzt und, ohne Rücksicht auf das wieder abgeschiedene Salz, das Ganze einige Minuten im Wasserbade erhitzt, wo es sich sehr bald in grau-violettes Bromotetramminbromid verwandelte, darüber setzte sich jedoch etwas Praseobromid ab. Nach Abkühlen, Dekantieren und Waschen mit Weingeist löste sich der lufttrockene Niederschlag mit tief violetter Farbe in kaltem Wasser. Beim Zusatz von etwas konz. Bromwasserstoffsäure schied sich ein violetter, krystallinischer Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop prachtvoll glänzende Krystalle genau von der Gestalt des Chlorotetramminchlorids zeigte, und deren wässerige Lösung, welche Pentammin-Bromopurpureochlorid enthalten mußte, falls das ursprüngliche Roseosalz Pentamminroseobromid enthalten hätte, mit Wasserstoffplatinchlorid versetzt wurde. Die Flüssigkeit trübte sich nicht; das ursprüngliche Salz war somit rein.<sup>1</sup> Die wässerige Lösung des Tetramminroseobromids giebt mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffplatinchlorid nach kurzem Stehen einen braun-roten Niederschlag von hexagonalen Tafeln (hier selbstverständlich bromhaltig; vergl. S. 297); mit festem, gepulvertem Kobaltidcyankalium sehr bald das rote Kobaltidcyanid (S. 298); mit fein gepulvertem Ferridcyankalium und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure sehr bald das entsprechende Ferridcyanid in braunen, glänzenden, sehr schön ausgebildeten Krystallen und mit

<sup>1</sup> Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] 19, 54.

einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffgoldbromid fast sogleich das schön metallglänzende, dunkelbraune Sulfatgoldbromid (S. 298).

0,5229 g (neben Vitriolöl getrocknet) verloren in einer halben Stunde bei 100° 0,0235 g und gingen hierbei in Bromotetramminbromid über, aber verloren bei langem Verweilen bei 100° immer mehr an Gewicht, nach je 24 Stunden im ganzen 6,10, 7,63, 8,10, 8,64, 8,97, 9,20, 9,52, 9,81, 10,11%, ohne daß das Gewicht konstant wurde. Das Salz wurde hierbei dunkelgrün und möglicherweise zu Praseobromid, welches doch selbst bei dieser Temperatur weiter zersetzt wurde. Nicht unwahrscheinlich trägt der fein zerteilte Zustand des so gebildeten Bromotetrammin- und Roseobromids zu dieser Erscheinung bei.

0,3005 g (desgl.) lieferten, in der Kälte mit Silbernitrat gefällt, 0,4209 AgBr.

	Gefunden		
3Br	2,40	59,55	59,60
H <sub>2</sub> O	18	4,49	4,49

Tetramminroseokobaltsulfat,  $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2)_2 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Zur Darstellung löst man 5 g reines gepulvertes Karbonatosulfat in 100 ccm kaltem Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, wobei sich reichlich Kohlensäure entwickelt, und fällt die auch ohne Filtrierung völlig klare Flüssigkeit mit 50 bis 60 ccm Weingeist, der in Anteilen zugesetzt wird. Der hochrote, krystallinische Niederschlag (unter dem Mikroskop kleine quadratische Prismen, durch die Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt) wird mit 50-prozentigem Weingeist leicht säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 6,2 g (Rechn. 6,37). Daß das Salz von dem sehr ähnlichen Pentamminroseosulfat frei ist, wird dadurch bewiesen, daß es sich, mit kalter konzentrierter Schwefelsäure übergossen, nach einigen Stunden mit tief violetter Farbe klar löst, und daß diese Lösung, unter gutem Abkühlen tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt solange sich noch Chlorwasserstoff entwickelt, in Verlauf von 24 Stunden alles Kobalt in Gestalt von grünem Praseochlorid unter einer kaum gefärbten Flüssigkeit abscheidet. — Das Tetramminroseosulfat verliert neben Vitriolöl (jedoch erst nach mehreren Tagen vollständig) 3 Mol. Wasser und ist dann noch Roseosulfat; dann auf 100° erhitzt, verliert es noch 3½ Mol. Wasser und wird violett, hat aber nun ganz andere Eigenschaften angenommen. Das Tetramminroseosulfat löst sich in etwa 35 Tln. kaltem Wasser, leichter auf Zusatz verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Die Lösung zeigt dieselben Reaktionen wie das Bromid. Zur Fällung des Kobaltidcyandoppelsalzes muß jedoch eine mittelst salzsaurem Wasser dargestellte, möglichst konzentrierte Lösung verwendet werden.



0,4903 g (an der Luft getrocknet) ließen beim schwachen Glühen 0,2284 g  $\text{CoSO}_4$ , welche, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und von neuem schwach geblüht, 0,2283 g wogen.

0,5438 g (desgl.) verloren in mehreren Tagen neben Vitriolöl 0,0440 g, dann bei  $100^\circ$  noch 0,0498 g.

0,5055 g (desgl., 2. Darst.) verloren neben Vitriolöl 0,0405 g, dann bis  $100^\circ$  noch 0,0471 und ließen beim Rösten 0,2346 g  $\text{CoSO}_4$ .

0,5591 g (desgl.) ergaben 81 ccm Stickstoff, feucht gemessen bei 758,4 mm und  $16,97^\circ$ .

0,6855 g (desgl.) wurden in kaltem Wasser gelöst und mit einer Natronlösung, deren 20 ccm = 0,406 g NaOH, und mit Silbernitrat als Indikator titriert. Die Flüssigkeit trübte sich erst, nachdem 8,10 ccm der Natronlösung zugesetzt waren.

		Rechnung	Gefunden	
8N	112	16,77	16,78	
2Co	118	17,67	17,70	17,67
2SO <sub>3</sub>	160	23,95	23,99	
3H <sub>2</sub> O	54	8,08	8,09	8,01
3½H <sub>2</sub> O	63	9,43	9,17	9,32

VORTMANN<sup>1</sup> nimmt in dem Salze nur 6 H<sub>2</sub>O an, untersuchte aber das neben Vitriolöl (unvollständig) getrocknete Salz. Enthielt das Salz im ganzen nur 6H<sub>2</sub>O, sollten 47,69%  $\text{CoSO}_4$  gefunden werden, während in obigen Versuchen, wo ein Verlust kaum möglich erscheint, nur 46,54 und 46,41 gefunden wurden (Rechn. für 7H<sub>2</sub>O : 46,41).

#### Tetramminroseokobalt-Sulfatplatinchlorid,

$(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2)_2 \cdot 2\text{SO}_4 \cdot \text{PtCl}_6$ . — Löst man 2 g des obigen Sulfats in 60 ccm Wasser mit ein paar ccm verdünnter Schwefelsäure und versetzt die klare Flüssigkeit mit 20 ccm einer 10-prozentigen Lösung von reinem  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (etwas mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. Sulfat), so scheidet sich sehr bald ein reichlicher, prächtig glänzender, rotbrauner, krystallinischer Niederschlag aus, der, nach einigen Stunden filtriert, einmal mit kaltem Wasser, das nur wenig, dann mit 50-prozentigem Weingeist, der nicht löst, gewaschen, und an der Luft getrocknet wird. Ausbeute 2,55 g (Rechn. 2,67). Fast ganz reguläre sechseckige Tafeln (die sechs aufeinanderfolgenden Winkel wurden zu  $119^\circ,5$ ,  $119^\circ,5$ ,  $120^\circ$ ,  $119^\circ$ ,  $121^\circ$ ,  $119^\circ,5$  gemessen). Verliert neben Vitriolöl, sowie in 24 Stunden bei  $100^\circ$  nur schwache Spuren.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1456.

0,5077 g (bei 100° getr.) ergaben bei vorsichtigem Rösten 0,2757 g  $\text{CoSO}_4$  + Pt, welche nach Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem schwachen Glühen 0,2759 g wogen. Darin wurden 0,1069 g Platin gefunden.

		Rechnung	Gefunden.
2Co	118	12,76	12,76
Pt	195	21,06	21,05
2SO <sub>3</sub>	160	17,28	17,18

#### Tetramminroseokobalt-Sulfatgoldbromid,

$(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{AuBr}_4$ . Man löst 1,5 g reines Karbonatosulfat in

20 ccm Wasser unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure, bis sich alles als Tetramminroseosulfat gelöst hat und die Flüssigkeit deutlich sauer ist, und fügt zu der klaren Flüssigkeit 40 ccm einer Lösung von  $\text{HAuBr}_4$  (wovon 1 ccm = 0,030 Au). Hierbei scheidet sich das Doppelsalz fast sogleich ab als brauner, krystallinischer, fast metallglänzender Niederschlag, nach scharfem Dekantieren einmal mit 50-prozentigem, dann mit starkem Weingeist bis zu völlig neutraler Reaktion zu waschen. Ausbeute an lufttrocknem Salz 4,24 g (Rechn. 4,44). Von den entsprechenden Pentamminroseo- und Luteosalzen kaum zu unterscheiden. Verliert nichts neben Vitriolöl, nur schwache Spuren bei 100°.

0,5215 g (neben Vitriolöl getrocknet) ergaben bei vorsichtigem Rösten 0,2360 g  $\text{CoSO}_4$  + Au, welche nach Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure und erneutem Glühen nicht das Gewicht änderten, und die 0,1314 g Au hielten.

		Rechnung	Gefunden
Co	59	7.60	7.63
SO <sub>3</sub>	80	10.31	10.35
Au	197	25.39	25.22

#### Tetramminroseokobalt-Kobaltidcyanid,

$(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{CoCy}_6$ . — Zur Darstellung wurden 4 g Tetramminroseochlorid in 50 ccm Wasser gelöst, einige Tropfen verdünnter Salzsäure und dann 5 g feingepulvertes Kaliumkobaltidcyanid zugesetzt, welches, indem es sich allmählich löste, das Roseodoppelsalz als fast karmoisinrotes Krystallpulver ausschied, das unter dem Mikroskop ausgezeichnet scharf ausgebildete Formen zeigt, von denen des Pentamminroseo- und Luteodoppelsalzes nicht zu unterscheiden. Wird mit kaltem Wasser, dann mit 50-prozentigem, schliesslich mit starkem Weingeist gewaschen. Die Fällung ist keine vollständige, daher die Ausbeute nur etwa 3 g beträgt. Verliert nichts neben Vitriolöl, aber bei 100° langsam 2 Moleküle Wasser und wird dabei orangerot.



0.8375 g verloren nichts bei 24stündigem Stehen neben Vitriolöl, jedoch bei 100° anfangs schnell, schliesslich sehr langsam 0.0787 g. Darauf wurde das Salz wie das Pentamminsalz behandelt<sup>1</sup> und lieferte 0.6888 g  $\text{CoSO}_4$ , welche nach Befeuchten mit Vitriolöl und erneutem Glühen 0.6889 g wogen.

0.5090 g ergaben bei sehr vorsichtigem Rösten<sup>2</sup> schwarze Kobaltoxyde, welche beim wiederholten Abdampfen mit Salz- und Schwefelsäure 0.4160 g  $\text{CoSO}_4$  lieferten.

		Rechnung	Gefunden	
2Co	118	31.22	31.32	31,11
2H <sub>2</sub> O	36	9.52	9.40	

**Tetramminroseokobalt-Pyrophosphat**,  
 $4(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2), 3\text{P}_2\text{O}_7, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Versetzt man eine 4-prozentige Lösung von Natriumpyrophosphat mit der äquivalenten Menge des Tetramminroseosulfates in annähernd gesättigter Lösung, so erstarrt nach einigem Stehen das Ganze zu einem blafsroten Brei feiner verfilzter Nadeln, mit kaltem Wasser zu waschen und an der Luft wenigstens einige Tage zu trocknen. Fast unlöslich in Wasser, löst sich das Salz leicht auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Säure. Die schwefelsaure Lösung giebt mit Wasserstoffplatinchlorid und Wassertoffgoldbromid, die salzsaure mit fein gepulvertem Kobaltidcyankalium die gewöhnlichen Reaktionen. Wird das Salz in kalter konz. Schwefelsäure gelöst und die nach einigen Stunden tief violette Lösung unter gutem Abkühlen tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, so scheidet sich alles Kobalt im Verlauf von 24 Stunden in Gestalt von Roseokobaltchlorid ab, so dafs die obenstehende Flüssigkeit nur sehr schwach gefärbt erscheint. Neben Vitriolöl verliert das Salz langsam 4 Moleküle Wasser, bei 100° in 6 Stunden noch 6 Moleküle Wasser, dann sehr langsam mehr, in je 24 Stunden kaum 0.5%. Das neben Vitriolöl getrocknete ist noch Roseosalz, das bei 100° getrocknete ist bläulich-lilafarben geworden und hat eine tiefere Veränderung erlitten. Beim Glühen bleibt rötlich-lilafarbenes  $4\text{CoO}, 3\text{P}_2\text{O}_5$ .

0.4677 g (an der Luft getrocknet) verloren neben Vitriolöl 0.0259, in 6 Stunden bei 110° noch 0.0414 g. Beim Glühen blieben 0.2650 g  $4\text{CoO}, 3\text{P}_2\text{O}_5$ .

0.4760 g ergaben beim Schmelzen mit Natriumkarbonat 0.1171 g  $\text{Co}_3\text{O}_7$ , welche in 0.2315 g  $\text{CoSO}_4$  verwandelt wurden, dann noch 0.2471 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. [2], 31, 90 unten

<sup>2</sup> Vergl. daselbst [2], 30, 30 und 31, 91.

		Rechnung	Gefunden
4Co	426	18.41	18.41
3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	426	33.23	33.21
4H <sub>2</sub> O	72	5.62	5.54
6H <sub>2</sub> O	108	8.47	8.85
4CoO, 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	726	56.63	56.66

Tetramminroseokobalt-Sulfat-Oxalat,

(Co, 4NH<sub>3</sub>, 20H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> :  $\frac{C_2O_4}{2SO_4}$ . Während Pentamminroseosulfat mit Ammoniumoxalat sogleich und fast vollständig Pentamminroseooxalat abscheidet, liefert Tetramminroseosulfat allerdings eine ziemlich vollständige Fällung, dieselbe besteht aber aus Oxalatsulfat. 2 g Tetramminroseosulfat, in 70 ccm kaltem Wasser gelöst, scheiden auf Zusatz von etwa demselben Volum 5-prozentiger Ammoniumoxatlösung beim Stehen und Umrühren einen hochroten krystallinischen Niederschlag aus, mit kaltem Wasser zu waschen. Zeigt unter dem Mikroskop nur knotige Krystallaggregate. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl. Bei 100° geht die Hälfte des Wassers ziemlich leicht, die andere Hälfte äußerst langsam weg.

0.5628 g (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten beim Rösten 0.2873 g CoSO<sub>4</sub>, welche, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und wieder geglüht, 0.2867 g wogen.

0.4220 g (2. Darstellung, desgleichen) ergaben auf dieselbe Weise 0.2156 g CoSO<sub>4</sub>.

0.5763 g (desgleichen) lieferten, nach Kochen mit Natron, ein Filtrat, das, mit Essigsäure schwach übersättigt, mit Calciumacetat Calciumoxalat abschied, welches beim Weifsglühen 0.0546 g CaO ergab.

		Rechnung	Gefunden
2Co	118	19.47	19.39 19.44
2SO <sub>3</sub>	160	26.40	26.28 26.37
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	11.88	12.18

Wie man aus Pentamminroseosalzen Xanthosalze darstellen kann, so liefern die Tetramminroseobaltsalze GIBBS' Croceosalze. Hierüber hoffe ich bald näheres berichten zu können.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, September 1892.



## Über einige Doppel-Halogenverbindungen des Silbers und der Alkalimetalle,

von H. L. WELLS und H. L. WHEELER;

nebst ihrer Krystallographie von S. L. PENFIELD.<sup>1</sup>

Mit 2 Figuren im Text.

Im Verlauf eines systematischen Forschens nach gut krystallisierenden Salzen vom Typus  $MHl.AgHl$ ,<sup>2</sup> welche wir wegen ihres wahrscheinlichen Isomorphismus mit den Alkali-Trihalogeniden darzustellen suchten, erhielten wir drei wohldefinierte Verbindungen eines anderen Typus,  $2MHl.AgHl$ . Unsere Experimente zeigen ferner, daß diese 2:1-Salze leichter gewonnen werden können und besser krystallisieren als die 1:1-Verbindungen.

Die zu beschreibenden Körper sind:  $2CsCl.AgCl$ ,  $2RbJ.AgJ$  und  $2KJ.AgJ$ . Von zweien derselben glauben wir, daß sie neue Salze vorstellen; der dritte,  $2KJ.AgJ$ , ist schon von BOULLAY<sup>3</sup> beschrieben worden. Wir haben jedoch eine vollständige Reihe dieser Verbindungen nicht erhalten, da gute Krystalle der anderen Glieder nicht dargestellt werden konnten, und unter diesen Umständen nur meßbare Produkte analysiert wurden.

Die Verbindungen sind in der Hinsicht interessant, daß sie mit REMSENS Gesetz über die Zusammensetzung der Doppel-Halogenide nicht übereinstimmen, denn im Gegensatz zu jenem enthalten sie eine Anzahl von Alkali-Metall-Atomen, welche größer ist als die Zahl der mit dem Silber verbundenen Halogen-Atome. In seinem letzten Beitrag zu diesem Gegenstand sagt REMSEN, daß die Ausnahmen von seinem Gesetz „nicht mehr als drei oder vier von über fünfhundert“ Verbindungen betragen. Unsere Arbeiten aber bestätigen das Resultat von BOULLAY, fügen den Ausnahmen von dem Gesetze zwei weitere hinzu und lassen eine größere Anzahl Verbindungen desselben Typus voraussehen. Es mag nicht unerwähnt bleiben, daß eine beträchtliche Zahl anderer Ausnahmen von dem Gesetze in jüngster Zeit in unserem Laboratorium konstatiert worden ist, worüber nächstens berichtet wird.

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

<sup>2</sup> Diese Zeitschrift 1, 100 und 454.

<sup>3</sup> Ann. Chim. Phys. [II.] 24, 372.

### Darstellung und Eigenschaften.

Die Salze werden dargestellt durch Sättigen einer sehr konzentrierten heißen Lösung eines Alkalihalogenides mit dem entsprechenden Silberhalogenid, Filtrieren, Abkühlen bis zur Krystallisation und, wenn nötig, Verdampfen der Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn die Lösungen zu verdünnt sind, scheiden sich, wenigstens manches Mal, die Salze 1 : 1 ab. Die Verbindungen haben wenig Neigung, gut zu krystallisieren, und viele Versuche werden gewöhnlich notwendig, befriedigende Produkte zu erhalten. Die Salze sind alle weifs. Von Wasser werden sie leicht zersetzt.

### Analytische Methoden.

Zur Analyse benutzten wir Krystalle der Verbindungen von solcher Gröfse, dafs eine Vermischung mit anderen Substanzen sicherlich ausgeschlossen war. Um dieselben für die Analyse brauchbar zu machen, entfernten wir die Mutterlauge schnell und vollständig durch Pressen zwischen weichem Filtrierpapier; ferner wurde mit grofser Sorgfalt darauf geachtet, dafs eine Verdampfung der den Krystallen anhängenden Flüssigkeit nicht eintrat. Analysiert wurde durch Behandeln der Verbindungen mit einer genügenden Menge heißen, mit Salpetersäure angesäuerten Wassers und Wägen des so abgeschiedenen Silberhalogenides. Das Filtrat von letzterem diente dann zur Bestimmung des noch vorhandenen Halogens oder Alkalimetalles.

### Analysen.

	Gefunden	Berechnet für 2CsCl . AgCl.
Cäsium .....	—	55.38
Silber .....	24.85	22.47
Chlor .....	—	22.15
	Gefunden	Berechnet für 2RbJ . AgJ.
Rubidium .....	25.05	25.91
Silber .....	17.32	16.36
Jod .....	57.53	57.73
	99.90	100.00
	Gefunden	Berechnet für 2KJ . AgJ.
Kalium .....	—	13.79
Silber .....	18.73	19.04
Jod .....	—	67.17



# Krystallographische Eigenschaften.

Die drei Salze sind isomorph und krystallisieren im rhombischen System. Beobachtete Formen sind:

$a$ , 100, $i\bar{i}$	$m$ , 110, $I$	$d$ , 101, $1\bar{1}$
$b$ , 010, $i\bar{i}$	$n$ , 120, $i\bar{2}$	$x$ , 301, $3\bar{1}$

Die Axen-Verhältnisse und einige der wichtigen Winkel enthält die folgende Tabelle, wobei die zu Grunde gelegten Messungen durch ein Sternchen bezeichnet sind. Die Krystalle erlaubten keine sehr scharfen Messungen.

	$\bar{a} : \bar{b} : c$		
2CsCl.AgCl	0.971 : 1 : 0.244		
2RbJ.AgJ	0.977 : 1 : 0.236		
2KJ .AgJ	0.977 : 1 : 0.234		
	$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0$	$n \wedge n, 120 \wedge 1\bar{2}0$	$d \wedge d, 101 \wedge 1\bar{0}1$
2CsCl.AgCl	88° 18'	*54° 29'	*28° 11'
2RbJ .AgJ	*88° 40'	54° 12'	*27° 12'
2KJ .AgJ	*88° 40'	54° 12'	*27° 0'

2CsCl.AgCl wurde erhalten in kleinen Prismen mit weniger als ein Millimeter Durchmesser und von einem Habitus, wie ihn Fig. 1. zeigt. Die Messungen sind nur approximativ.

2RbJ.AgJ wurde von zwei Darstellungen untersucht. Die eine war im Habitus ähnlich Fig. 1., die andere bestand aus Blättchen, wie Fig. 2. Die Krystalle besaßen eine Länge von fast 10 mm. Bei diesem Salz wurde Spaltbarkeit parallel  $a$  beobachtet, ferner als kleine Flächen die Formen  $b$  und  $x$ , welche in den Figuren weggelassen sind. Im konvergenten Lichte erschien eine stumpfe Bisectrix, senkrecht auf  $a$ , indem das Brachypinakoid 010 Ebene der optischen Axen ist.

2KJ.AgJ liefs sich in Form prismatischer Krystalle von über 10 mm Länge darstellen, welche den Habitus und die Flächen von Fig. 1 zeigten.

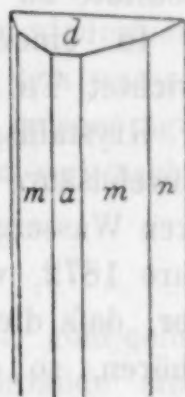


Fig. 1.

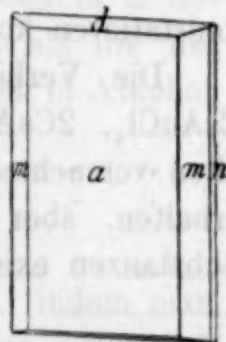


Fig. 2.

Sheffield Scientific School, April 1892.

## Über Cäsium- und Rubidium-Chloraurate, sowie -Bromaurate,

von

H. L. WELLS und H. L. WHEELER;

nebst ihrer Krystallographie, von S. L. PENFIELD.<sup>1</sup>

Mit 5 Figuren im Text.

Die Untersuchung der in dieser Abhandlung beschriebenen Körper wurde unternommen in der Hoffnung, daß dieselben irgend eine krystallographische Analogie mit den früher<sup>2</sup> beschriebenen Alkali-Pentahalogeniden besitzen möchten. Jedoch konnte keine derartige Analogie trotz der Ähnlichkeit der Formeln  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  und  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{Au}$  aufgefunden werden. Da aber einige dieser Goldsalze bis jetzt noch nicht beschrieben wurden und sie gewisse interessante Beziehungen unter einander zeigen, wollen wir nicht zaudern, unsere Resultate zu veröffentlichen.<sup>3</sup>

In einer Mitteilung über die Löslichkeit der Chloraurate berichtet TH. ROSENBLADT<sup>4</sup>, daß die Cäsium- und Rubidiums Salze ihr Krystallisationswasser fast vollständig beim Trocknen über Schwefelsäure verlieren. Er macht keine näheren Angaben über deren Wassergehalt, sondern verweist auf seine Dissertation vom Jahre 1872, welche uns leider nicht zugänglich ist. Er erwähnt aber, daß die Krystalle beider Salze dem monoklinen System angehören, so daß es wahrscheinlich erscheint, daß die von ihm dargestellten Verbindungen die gleichen sind, wie die unsrigen, obwohl wir bei den monoklin krystallisierenden keinen Wassergehalt konstatieren konnten.

Die Verbindungen, welche zur Darstellung gelangten, sind:  $\text{CsAuCl}_4$ ,  $2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsAuBr}_4$ ,  $\text{RbAuCl}_4$  und  $\text{RbAuBr}_4$ . Bei allen versuchten wir, Körper mit mehr Cäsium oder Rubidium zu erhalten, aber wir fanden keine Anzeichen dafür, daß derartige Substanzen existenzfähig sind.

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

<sup>2</sup> Diese Zeitsch. 2, 255.

<sup>3</sup> Die Ankündigung von Professor REMSEN (*Am. Chem. Journ.* 14, 89), daß er gemeinschaftlich mit H. C. JONES die Gold-Rubidium-Halogenide zu untersuchen beabsichtige, erfolgte erst, als unsere oben beschriebene Arbeit bereits vollendet war.

<sup>4</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2535.



Analog hatten wir auch die Untersuchung der entsprechenden Jodverbindungen unternommen, jedoch ließen sich wegen der Unbeständigkeit von Aurijodid keine reinen oder gut krystallisierende Produkte erhalten.

#### Darstellungsmethoden.

Die Salze sind so unlöslich, daß sie in Form von Niederschlägen erscheinen, wenn mäßig konzentrierte Lösungen der Komponenten zusammengebracht werden; sie können aus Wasser oder ihrer Mutterlauge leicht umkrystallisiert werden. Für gewöhnlich ist es gleichgültig, ob die Lösungen neutral oder sauer, oder ob Gold- resp. Alkali-Halogenide im Überschuß vorhanden sind, nur das Salz  $2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erfordert Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, denn augenscheinlich bildet es sich nur, wenn die Lösung einen großen Überschuß von Goldchlorid und nicht zuviel freie Säure enthält. Wir brachten ein Verhältnis von vier Atomen Gold auf ein Atom Cäsium zur Anwendung, um diese Verbindung darzustellen, aber meistens sind unter dieser Bedingung wiederholte Versuche notwendig, bis man die Verbindung rein von dem wasserfreien Salze erhält. Beide Salze besitzen jedoch so ausgeprägte Formen, daß ihre Unterscheidung keine Schwierigkeiten verursacht.

#### Eigenschaften.

Die Farbe von  $\text{CsAuCl}_4$  und  $2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist gold-gelb;  $\text{RbAuCl}_4$  zeigt gelb-rote Färbung, und die beiden Bromide sind schwarz, geben aber ein dunkelrotes Pulver.

Alle Salze lösen sich nur spärlich in Wasser, besonders in der Kälte, wobei die Cäsium-Verbindungen weniger löslich als die des Rubidiums sind. Die Salze sind ferner alle kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

#### Analytische Methoden.

Die Krystalle wurden für die Analyse vorbereitet, indem man sie rasch zwischen weichem Filtrierpapier abpriesste und sie schliesslich lufttrocken werden liefs. Das wasserhaltige Cäsium-Chloraurat wird jedoch beim Liegen an der Luft durch Wasserverlust undurchsichtig; man trocknete es daher so rasch und gründlich als möglich zwischen Papier und brachte in das Wägeröhrchen, wenn einige der Krystallteilchen anfangen ihre Durchsichtigkeit zu verlieren.

Das Gold wurde bestimmt durch Fällung mit Ammoniumoxalat oder mit schwefliger Säure. Das Filtrat vom metallisch abgeschiedenen Golde benutzten wir dann entweder zur Bestimmung des Alkali-Metalls als normales Sulfat oder des Halogens nach den bekannten gewichts-analytischen Methoden. Das Wasser bestimmten wir nach Art der organischen Analyse, wobei die Halogene zurückgehalten wurden durch ein Gemisch von Bleichromat und Bleioxyd. Die Abwesenheit von Wasser in den wasserfreien Verbindungen wiesen wir mittelst der gleichen Methode nach.

### Analysen.

	Gefunden		Berechnet für	
			CsAuCl <sub>4</sub>	
Cäsium	28.11		28.16	
Gold	41.61		41.77	
Chlor	29.91		30.06	
	99.63.			

	Gefunden		Berechnet für	
			2CsAuCl <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	
Cäsium	27.23		27.63	
Gold	40.23		40.99	
Chlor	29.07		29.50	
Wasser	2.32	2.37 <sup>1</sup>	2.20 <sup>1</sup>	1.87
	98.86.			

	Gefunden		Berechnet für	
			CsAuBr <sub>4</sub>	
Cäsium	20.73		20.45	
Gold	30.32	30.26	30.34	
Brom	49.31		49.21	
	100.36.			

	Gefunden		Berechnet für	
			RbAuCl <sub>4</sub>	
Rubidium	—		20.14	
Gold	45.53		46.46	
Chlor	32.98		33.40	

	Gefunden		Berechnet für	
			RbAuBr <sub>4</sub>	
Rubidium	—		14.18	
Gold	32.54		32.73	
Brom	—		53.08	

<sup>1</sup> Das Wasser wurde in einer besonderen Portion bestimmt.



### Krystallographische Eigenschaften.

Die Krystallform von  $\text{CsAuCl}_4$ ,  $\text{CsAuBr}_4$ ,  $\text{RbAuCl}_4$  und  $\text{RbAuBr}_4$  ist monoklin. Die vier Salze bilden eine isomorphe Gruppe und sind identisch im Krystall-Habitus. Folgende Formen wurden an ihnen beobachtet:

$e$ , 010,0	$d$ , 021, 2- $i$	$p$ , $\bar{1}11,1$
$m$ , 110, 1	$e$ , $\bar{2}01, 2-i$	

Die Krystalle sind prismatisch und haben  $e$  gewöhnlich als Endfläche; Fig. 1. Wenn noch andere Flächen auftreten, sind sie immer klein, wie es aus Fig. 2 hervorgeht. Die Pyramide  $p$ , welche die Figur nicht zeigt, erscheint häufig klein als Abstumpungsfläche zwischen  $d$  und  $e$ . Unter den Krystallen von  $\text{CsAuBr}_4$  konnten manchmal Zwillinge beobachtet werden, Fig. 3, mit der Zwillingsfläche  $p$ ,  $\bar{1}11$ , während Fig. 4 einen Krystall von  $\text{RbAuBr}_4$  darstellt

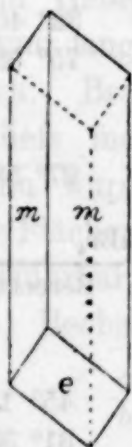


Fig. 1.

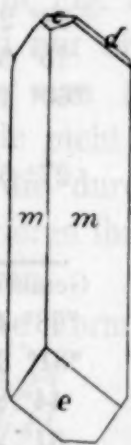


Fig. 2.

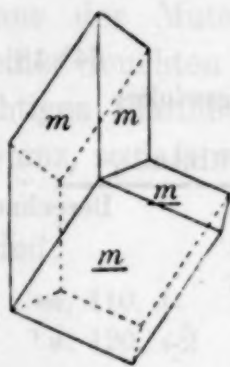


Fig. 3.

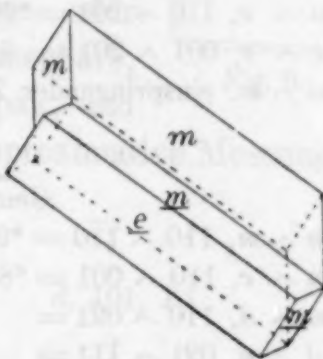


Fig. 4.

mit  $e$ ,  $\bar{2}01$ , als Zwillingsfläche. Die Buchstaben, welche zu den Teilen der Zwillingsstellung gehören, sind unterstrichen. Beide Arten von Zwillingen sind, wie aus den Figuren ersichtlich, abnorm entwickelt. Bei allen vier Verbindungen ist die Spaltbarkeit vollkommen parallel der Basis.

Die Rubidium-Salze, welche die größte Löslichkeit besitzen, bilden gern große, manchmal centimeterlange Krystalle. Das Chlorid z. B. lieferte prächtige Krystalle, welche häufig in ihrem Längenwachstum nur durch die Grösse des Krystallisiergefäßes und das Volumen der das Salz enthaltenden Lösung beschränkt wurde. Die Cäsium-Salze sind weniger löslich und resultieren in kleinen, selten über 5 mm langen Prismen. Die Krystalle waren häufig hohl oder kavernös an den Außenflächen, was besonders bei den

beiden Bromiden sich bemerkbar machte. Meistens gaben die Flächen im Goniometer ausgezeichnete Reflexionen.

Die Axen-Verhältnisse sind folgende:

$\text{CsAuCl}_4$	$\text{CsAuBr}_4$
$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 1.1255 : 1 : .7228$	$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 1.1359 : 1 : 7.411$
$\beta = 71^\circ 36'$	$\beta = 70^\circ 24\frac{1}{2}'$
$\text{RbAuCl}_4$	$\text{RbAuBr}_4$
$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 1.1954 : 1 : .7385$	$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 1.951 : 1 : .7256$
$\beta = 75^\circ 32'$	$\beta = 76^\circ 53\frac{1}{2}'$

In der folgenden Tabelle bezeichnen die Sternchen die Fundamentalwinkel:

$\text{CsAuCl}_4$		$\text{CsAuBr}_4$	
Gemessen	Berechnet	Gemessen	Berechnet
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}\bar{1}0 = *93^\circ 46'$		$*93^\circ 53'$	
$m \wedge c, 110 \wedge 001 = 77^\circ 36'$	$77^\circ 32'$	$*76^\circ 46'$	
$m \wedge d, 110 \wedge 021 = 44^\circ 6'$	$44^\circ 7'$	$43^\circ 23'$	$43^\circ 20'$
$d \wedge p, 021 \wedge \bar{1}\bar{1}1 =$		$32^\circ 23'$	$32^\circ 40\frac{1}{2}'$
$d \wedge e, 021 \wedge \bar{2}01 = *75^\circ 17'$		$75^\circ 31'$	$75^\circ 59'$
$m \wedge e, \bar{1}\bar{1}0 \wedge \bar{2}01 = *60^\circ 36'$		$*60^\circ 41'$	
$c \wedge e, 001 \wedge \bar{2}01 = 64^\circ 29'$	$64^\circ 18'$		
$m \wedge m, \text{einspringender Zwillingswinkel}$		$27^\circ 58'$	$27^\circ 58'$

$\text{RbAuCl}_4$		$\text{RbAuBr}_4$	
Gemessen	Berechnet	Gemessen	Berechnet
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}\bar{1}0 = *98^\circ 21'$		$*98^\circ 40'$	
$m \wedge c, 110 \wedge 001 = *80^\circ 36'$		$*81^\circ 30'$	
$m \wedge d, 110 \wedge 021 =$		$44^\circ 87'$	$45^\circ 12\frac{1}{2}'$
$d \wedge p, 021 \wedge \bar{1}\bar{1}1 =$		$31^\circ 26'$	$31^\circ 35\frac{1}{2}'$
$d \wedge e, 021 \wedge \bar{2}01 =$		$72^\circ 28'$	$72^\circ 26'$
$m \wedge e, \bar{1}\bar{1}0 \wedge \bar{2}01 = *62^\circ 12'$		$62^\circ 9'$	$62^\circ 21'$
$c \wedge e, 001 \wedge \bar{2}01 = 60^\circ 4'$	$59^\circ 59'$		
$d \wedge d, 021 \wedge 021 = 110^\circ 20'$	$100^\circ 4\frac{1}{2}'$	$*109^\circ 26'$	
$m \wedge m, \text{einspringender Zwillingswinkel}$		$55^\circ 42'$	$55^\circ 17'$

In ihren Axenverhältnissen gleichen sich die beiden Cäsium-Salze, ebenso wie die beiden Rubidium-Salze unter sich sehr, wogegen die Rubidium-Verbindungen von jenen des Cäsiums sich bedeutend unterscheiden, namentlich in der Beziehung von  $\bar{a}$  zu den anderen Axen und in den Winkeln  $\beta$ . Es geht daraus hervor, daß der Ersatz des einen Metalls durch das andere in diesen Salzen einen beträchtlichen Einfluss auf die Form ausübt, obgleich wir nachgewiesen haben, daß dieser Ersatz bei den Cäsium- und Rubidium-Trihalogeniden von wenig oder keinem Einfluss ist. Auch scheint keine Regelmäßigkeit der Beeinflussung, welche der Ersatz von



Chlor durch Brom bewirken könnte, bei obigen Gold-Salzen vorhanden zu sein, denn von den Cäsium-Verbindungen hat das Chlorid eine etwas kürzere Axe  $c$  und einen größeren Winkel  $\beta$  als das Bromid, während bei den Rubidium-Salzen beidemal genau das Umgekehrte der Fall ist. Diese unerwartete Beziehung zwischen den Chloriden und Bromiden ist durch Wiederholung der Messungen, speziell des Winkels  $m \wedge c$ , bestätigt worden, wozu man sowohl Krystall- als auch Spalt-Flächen benutzte. Es wurde mit Sicherheit nachgewiesen, daß dieser Winkel an den Cäsium-Salzen bei dem Chlorid ungefähr ein Grad größer ist, als beim Bromid, an den Rubidium-Verbindungen jedoch ungefähr ein Grad kleiner.

$2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallisiert rhombisch. Dieses Salz wurde wiederholt dargestellt, aber man erhielt nur eine Krystallisation, welche zu Messungen dienen konnte. Es bestand dieselbe aus dünnen Blättchen vom Habitus in Fig. 5. Letztere waren nicht über 5 mm lang und nur einen Bruchteil eines Millimeters dick. Brachte man sie aus der Mutterlauge oder beliefs man sie nicht in einer feuchten Atmosphäre, dann wurden die durchsichtigen Blättchen opak, und die Flächen verloren ihren Glanz, so daß nur approximative Messungen ausführbar waren.

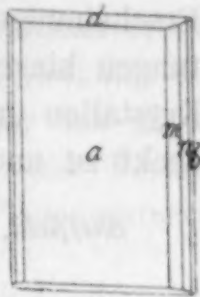


Fig. 5.

Beobachtete Formen sind:

$$\begin{array}{lll} a, 100, i\bar{i} & m, 110, I & d, 101, 1\bar{1} \\ b, 810, i\bar{i} & n, 120, i\bar{2} & \end{array}$$

Das Axenverhältnis ist folgendes:

$$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.625 : 1 : 0.24$$

Gemessen wurde:

$$\begin{array}{ll} a \wedge m, 100 \wedge 110 = \text{ungefähr } 32^\circ & a \wedge b, 100 \wedge 010 = \text{ungefähr } 90^\circ \\ a \wedge n, 100 \wedge 120 = \text{„ } 51^\circ & d \wedge d, 101 \wedge \bar{1}01 = \text{„ } 42^\circ \end{array}$$

Unter dem Polarisations-Mikroskop zeigen die Krystalle parallele Auslöschung und, im konvergenten Lichte, eine spitze Bisectrix, senkrecht auf  $a, 100$ . Die Ebene der optischen Axen ist die Basis; die Divergenz derselben ist groß, indem die Hyperbeln sich außerhalb des Gesichtsfeldes vom Mikroskope öffnen.

Elastizitäts-Axen sind:

$$\bar{a} = c, \quad \bar{b} = a, \quad \bar{c} = b.$$

Die Doppelbrechung ist daher positiv.

Die Änderung, welche die Krystalle beim Liegen an trockener Luft erleiden, beruht auf einer molekularen Umlagerung, welche Wasserverlust begleitet, und daher wahrscheinlich auf einer Umwandlung in das oben beschriebene wasserfreie Salz. Diese Umlagerung bietet einen schönen Anblick dar, wenn man sie mit dem Mikroskope in polarisiertem Licht beobachtet. Die Veränderung erfolgt wenige Minuten, nachdem die Krystalle aus der Mutterlauge entfernt wurden, und macht in weniger als 10 Minuten solche Fortschritte, daß die Krystalle bereits undurchsichtig erscheinen. Zuerst zeigen die Krystalle eine gleichmäßige Wirkung auf das polarisierte Licht, bald aber beginnt, von verschiedenen Teilen der Oberfläche aus, die Umlagerung, welche eine Anhäufung der Polarisations-Erscheinungen hervorbringt. Sie schreitet, nach verschiedenen Richtungen hinschießend, vor wie das Wachstum von Ammoniumchlorid-Krystallen unter dem Mikroskope, bis das ganze Gesichtsfeld verdeckt ist und kein Licht schliesslich mehr durchgelassen wird.

*Sheffield, Scientific School, April 1892.*



## Über die Formel des Chlorkalks.

Von

G. LUNGE.

In dem *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 11, 76 ff. findet sich ein Aufsatz von J. MIJERS: „Die Konstitution des Chlorkalks, aufgeklärt durch die Dissoziation dieser Verbindung“, dessen Zusendung ich dem Verfasser verdanke. Er will darin, nach der am Schlusse gemachten Zusammenstellung, drei Dinge beweisen, nämlich 1., daß der Chlorkalk nicht identisch mit der von mir durch die Wirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Chlorcalcium erhaltenen „bleichenden Verbindung“ sei; 2., daß der Chlorkalk die Formel  $\text{Cl}_2\text{Ca}(\text{OH})_2$  habe und eine Verbindung von Chlor mit Kalkhydrat sei, während meine bleichende Verbindung die Formel  $\text{Cl-Ca-OCl}$  besitze; 3., daß man nur bei sehr niedrigen Temperaturen einen von Kalk freien Chlorkalk erhalten könne.

Es ist mir leider nicht gelungen, für diese, an sich gar nicht widersinnigen, Behauptungen, in dem Aufsätze von MIJERS auch nur den leisesten Versuch eines Beweises, geschweige denn einen solchen Beweis selbst zu finden. Satz No. 3 ist im Texte mit keiner Silbe berührt, und kann man nur indirekt ahnen, welcher Gedankengang den Verfasser darauf geführt haben möge. Satz No. 1 ist insofern richtig (aber nicht neu), als, wie ich seiner Zeit<sup>1</sup> deutlich genug hervorgehoben habe, die von mir aus  $\text{Cl}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2$  erhaltene bleichende Verbindung einen Überschufs von Chlorcalcium, der gewöhnliche Chlorkalk aber einen solchen von Kalkhydrat mechanisch beigemischt enthält, und demnach diese beiden Präparate im rohen Zustande natürlich nicht identisch sind; dagegen ist es nach wie vor die einzig wahrscheinliche Annahme, daß die bleichende Verbindung selbst in beiden Präparaten identisch ist und die Formel  $\text{Cl-Ca-OCl}$ , mit oder ohne Hydratwasser, besitzt. Wieso MIJERS dazu kommt, diese Formel im wasserfreien Zustande auf „meine“ bleichende Verbindung zu beschränken, dagegen dem Chlorkalk eine Formel zuzuschreiben, die sich von der obigen nur durch ein Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  unterscheidet, dafür fehlt jede Andeutung eines Beweises; ebenso jede Andeutung darüber, wie eigentlich MIJERS

<sup>1</sup> Ann. 219, 129.

sich die Konstitution einer „Verbindung von Chlor mit Kalkhydrat“ vorstellt. Endlich hat er ganz übersehen, daß ich selbst in meinen mit SCHÄPPI und NÄF angestellten Arbeiten ausdrücklich festgestellt hatte, daß die Verbindung  $\text{Cl-Ca-OCl}$  jedenfalls mit Hydratwasser verbunden ist, daß also seine Chlorkalkformel gar nichts Neues enthält.

MIJERS hat eine Anzahl von Beobachtungen gemacht, aus denen hervorgeht, daß der Chlorkalk beim Erwärmen auf Temperaturen unter  $64^{\circ}$  eine gewisse, beim Erkalten wieder so gut wie vollständig zurückgehende Gasspannung zeigt, wobei das Gas nur aus Chlor, nicht aus  $\text{Cl}_2\text{O}$  besteht, daß aber bei höheren Temperaturen auch Sauerstoff frei wird und die Tension nicht mehr auf den ursprünglichen Betrag zurückgeht. Das ist ja aber selbstverständlich. Wie allgemein bekannt, giebt der Chlorkalk beim Erwärmen viel Chlor ab, wobei doch aus dem  $\text{CaOCl}_2$  Kalk abgespalten werden muß, der beim Erkalten das Chlor wieder aufnehmen muß, wodurch auch die Tension wieder zurückgeht. Erst wenn man beim Erwärmen über den Punkt hinausgeht, wo auch Sauerstoff frei wird, kann die Tension nicht mehr vollständig zurückgehen, da das dann aus  $\text{CaOCl}_2$  abgespaltene  $\text{CaCl}_2$  natürlich dem Sauerstoff gegenüber beim Erkalten indifferent ist. Alles das sind vollkommen einfache, aus meinen früheren Arbeiten direkt ableitbare Vorgänge. Zwar behauptet MIJERS, daß gerade das Studium der Dissoziation des Chlorkalks unter der Exsiccator-Glocke „uns das Geheimnis der Konstitution dieses Körpers ausliefern werde“; es fehlt aber wieder jede Spur eines Beleges, wieso dies geschehen sei. Auch wenn MIJERS findet, daß beim Erwärmen von „LUNGES bleichender Verbindung“ bis  $61^{\circ}$  eine größere Gastension als bei Chlorkalk entsteht und diese Tension beim Erkalten größtenteils zurückbleibt, so ist dies wiederum ungemein leicht, ohne jede neue Hypothese, und wahrlich nicht durch diejenige über das Hydratwasser, zu erklären. Da bei der betreffenden Verbindung gemäß ihrer Darstellungsweise der im gewöhnlichen Chlorkalk unvermeidliche, wenn auch nur mechanisch beigemengte, Überschuss von Kalkhydrat fehlt, dessen Gegenwart doch wieder die Chlorgas-Tension verringert, so muß eben die Spannung in diesem Falle beim Erwärmen eine bedeutend höhere als bei gewöhnlichem Chlorkalk sein, und beim Erkalten vermag die geringe Menge des entstandenen Kalks, die von einem großen Überschusse von Chlorkalk (d. h.  $\text{CaOCl}_2$ ) und Chlorcalcium eingehüllt ist, das Chlor nicht wieder ganz aufzunehmen. Es fehlt



also nicht nur jeder Beleg, sondern auch jede Wahrscheinlichkeit dafür, daß jene aus rein mechanischen Beimengungen leicht erklärliche Verschiedenheit der Gastensionen einer verschiedenen chemischen Formel zuzuschreiben sei, geschweige dafür, daß diese Verschiedenheit durch die Anwesenheit oder Abwesenheit der Elemente eines Wassermolekels bedingt sei. Dabei ist nicht zu übersehen, daß je nach der Temperatur und dem Trockenheitszustand der umgebenden Atmosphäre der Wassergehalt des gewöhnlichen Chlorkalks zwischen 1 und  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  auf 1 Mol.  $CaOCl_2$  schwankt.

Auf den Vorwurf, ich hätte die Arbeit von TRANT O'SHEA über Chlorkalk, als eine fehlerhafte, gar nicht berücksichtigen sollen, muß ich erwidern, daß meine Erwähnung jener Arbeit<sup>1</sup> sich auf vier Zeilen beschränkt, daß ich den groben Fehler, Chlorkalk durch Behandlung mit Alkohol analysieren zu wollen, schon längst<sup>2</sup> erkannt und durch den Hinweis auf KOLBS Widerlegung<sup>3</sup> gekennzeichnet habe, daß ich aber im übrigen ebensowenig davon abzusehen brauchte, die sonstige, für meine Ansicht sprechende, Argumentation O'SHEAS zu erwähnen, als ich es abzulehnen brauche, auch die Arbeit von MIJERS in meinem Sinne zu benutzen. Allerdings sind seine Beobachtungen am besten wieder durch die von mir empfohlene und ja auch von ihm virtuell angenommene ODLINGSche Formel zu erklären; da es aber heut wohl nur sehr wenige Chemiker mehr giebt, die den festen Chlorkalk für ein mechanisches Gemenge von freiem Chlorcalcium mit unterchlorigsaurem Kalk (und Kalkhydrat) halten, so ist es kaum nötig, auf diesen Gegenstand wieder zurückzukommen.

Zürich, 3. Oktober 1892.

<sup>1</sup> Ann. 223, 108.

<sup>2</sup> Handb. d. Sodaindustrie 2, 711.

<sup>3</sup> Compt. rend. 75, 380.

## Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

Von

CARL FRIEDHEIM.

(V. Mitteilung.)

### Die sogenannten „Arsenmolybdänsäuren“ und ihre „Salze“.

Bevor ich im folgenden über die Fortsetzungen meiner bisher in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft<sup>1</sup> mitgeteilten Untersuchungen über die sogenannten komplexen anorganischen Verbindungen berichte, sei der Begriff „komplex“ ausdrücklich festgelegt:

Eine den Ergebnissen moderner chemischer Forschung entsprechende Definition für „komplexe“ Verbindungen und — was hier nicht weniger in Betracht kommt — „Doppelsalze“ hat W. OSTWALD in seiner Arbeit „Zur Dissoziationstheorie der Elektrolyte“<sup>2</sup> gegeben.

„Keiner Verbindung zweier Salze oder dergleichen ist der Name eines Doppelsalzes beizulegen, welche andere Reaktionen giebt, als ihre Bestandteile einzeln. In allen diesen Fällen haben sich letztere unzweifelhaft zu einer zusammengesetzteren Verbindung vereinigt, welche neue Ionen bildet und einheitlich aufgefaßt werden muß. So sind Kaliumplatinchlorid und Kaliumchromoxalat sicherlich keine Doppelsalze, sondern Salze zusammengesetzterer Säuren.“ Verbindungen dieser Art sind „komplexe“.

„Echte Doppelsalze“ dagegen „geben in ihren Lösungen dieselben Reaktionen wie ihre Bestandteile. Hierher gehören die Alaune, die Doppelsulfate der Alkali- und Magnesiumreihe, Karnallit und dergleichen.“ —

Diese klaren Definitionen haben uns auch bei der Beurteilung der besprochenen und zu besprechenden Verbindungen zu leiten: Wenn die von allen komplexen Säuren zuerst entdeckten Kiesel- und Phosphorwolframsäuren deswegen diesen Beinamen erhielten, weil die Wolframsäure in ihnen nicht wie sonst durch Säuren fällbar ist, so mag diese Bezeichnung nach der oben gegebenen Definition auch heute noch auf diese Körper zutreffen, nicht aber auf eine

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 1505, 1531, 2600; **24**, 1173.

<sup>2</sup> Zeitschr. physik. Chem. **3**, 588.



Anzahl anderer, die, später entdeckt, aus mehreren Säuren und event. Basis bestehen und sich, wie ich dies in den früheren Arbeiten nachgewiesen, unzweifelhaft als „wahre Doppelsalze“ erweisen.

Die Bezeichnung „komplex“ ist für diese Verbindungen gänzlich unangebracht und — freilich mehr in dem Sinne: „kompliziert“ — nur solange beizubehalten, bis durch eingehenderes Studium ihre wahre Natur aufgeklärt worden.

Ich habe mich deswegen bei der Bearbeitung des ausgedehnten Gebietes in der Absicht, dies zu erreichen, von anderen Gesichtspunkten leiten lassen, als dies früher geschehen: „Während“ — es sei gestattet, die gleich in der ersten Arbeit ausgesprochene Grundidee wörtlich zu wiederholen — „bisher bei den meisten einschlägigen Untersuchungen der Schwerpunkt lediglich auf die Feststellung der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen verlegt wurde und man höchstens durch Aufstellung mehr oder minder problematischer Konstitutionsformeln sich ein Bild von dem Aufbau des Moleküls zu verschaffen versuchte“, sollte in den meinigen dadurch die vorliegende Frage geklärt werden, „dafs man in erster Linie die bei der Bildung dieser Körper eintretenden Umsetzungen einer Untersuchung unterzog, um mit Hülfe der beiden Faktoren „Bildungsweise“ und „Zusammensetzung“ der Verbindungen neue Anhaltspunkte zu deren Beurteilung zu gewinnen.“

Als allgemeine Methode zur Herstellung von komplexen Verbindungen kann die Einwirkung einer Säure auf das Salz einer anderen Säure bezeichnet werden:

„So entstehen die Kieselwolframate MARIGNACS<sup>1</sup> aus Kieselsäure, die Phosphorwolframate SCHEIBLERS<sup>2</sup> aus Phosphorsäure und Wolframat, Bildungsweisen, die sich vollständig mit denen der sauren Salze vergleichen lassen, z. B. mit denen der sauren Wolframate (Parawolframate) und Metawolframate aus Salpetersäure oder Salzsäure und normalen oder sauren Wolframat.

Wie hier neben dem sauren Salze das Nitrat oder Chlorid der betreffenden Base entsteht, mufste auch bei der Bildung „komplexer“ Salze, z. B. der Einwirkung von Kieselsäure auf normales wolframsaures Natron zunächst ein Silikat des Natriums und saures Wolframat entstehen und beide im weiteren Verlauf der Reaktion entweder unter Bildung des komplexen Salzes aufeinander einwirken,

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [4], **3**, 1.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **5**, 801.

oder es mußten außer dem komplexen Salze noch ein oder mehrere saure Salze gebildet werden.

Geht man nun bei derartigen Untersuchungen von zwei Säuren aus, die beide außer normalen Salzen saure Salze zu bilden imstande sind, läßt man z. B. Vanadinsäure einmal auf normale, dann auf saure, schließlich auf metawolframsaure Salze einwirken, so muß man, wenn die obige Überlegung richtig ist, zu ganz verschiedenen Endprodukten gelangen, denn die sich bildenden Zwischenprodukte müssen ja verschiedene sein, und weitere Anhaltspunkte zur Beurteilung der Frage müssen dadurch gewonnen werden, daß man die so erhaltenen Resultate mit denen vergleicht, die erhalten werden, wenn man umgekehrt verfährt, d. h. auf normale oder saure Vanadate Wolframsäure einwirken läßt.

Diese Methode der Untersuchung wird sich zwar überall, aber am leichtesten dann anwenden lassen, wenn die beiden Säuren unlöslich, die Salze derselben jedoch löslich und die verschiedenen Sättigungsstufen derselben gut untersucht sind, was bei dem angeführten Beispiel zutrifft.“ —

Der Unterschied meiner Arbeitsmethode von den bisher üblichen wird am besten an einigen Beispielen klargelegt: Zur Herstellung seiner phosphorwolframsauren Salze kochte GIBBS<sup>1</sup> gemischte Lösungen von neutralem Natriumwolframat und Natriumphosphat in dem Verhältnis, in welchem Wolframsäure und Phosphorsäure in dem zu erwartenden Salze stehen sollten, und neutralisiert hierauf mit Salpetersäure, KEHRMANN<sup>2</sup> dagegen verfährt so, daß er einfach Natriumwolframat mit vier oder mehr Molekülen Phosphorsäure kocht, wobei unter Umständen nicht weniger als drei verschiedene phosphorwolframsaure Salze entstehen, und MABIGNAC arbeitete z. B.<sup>3</sup> bei der Darstellung seines silicodewolframsauren Ammons derartig, daß Kieselsäurehydrat mit Ammoniumwolframat gekocht und die Lösung unter Zusatz von Ammoniak eingedampft wurde: kurz und gut, sämtlich Methoden, die nicht gestatten, den Reaktionsverlauf zu studieren.

Noch weniger gilt dies in einer von FINKENER angegebenen, von seinen Schülern viel benutzten Methode, die darin besteht, daß, wenn es sich beispielsweise um die Herstellung von arsenmolybdänsauren Salzen handelt, molybdänsaurer Baryt bei Gegenwart einer

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1386.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1805, s. a. diese Zeitschr. 1, 431.

<sup>3</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 69, 83; [4] 3, 59.



bestimmten Menge Arsensäure durch die berechnete Menge Schwefelsäure zersetzt wird: Hierdurch entsteht unter Abscheidung von Baryumsulfat die „freie komplexe Säure“, deren „Salze“ nun durch Zufügen einer auf empirischem Wege festgestellten Basismenge gewonnen werden. —

Als selbstverständliche Folge dieser Arbeitsmethoden erscheint nun, einem roten Faden gleich, sich durch sämtliche bisher erschienene Arbeiten hinziehend, die Annahme, daß zu sämtlichen dargestellten Verbindungen auch „freie komplexe Säuren“ gehören müssen, daß also, wenn z. B. „arsenvanadinsäure Salze“ von der Zusammensetzung  $R''O, V_2O_5, As_2O_5$  und  $R''O, 2V_2O_5, As_2O_5$  existieren, dies auch für die Säuren, von denen jene sich ableiten lassen:  $H_2O, V_2O_5, As_2O_5$  und  $H_2O, 2V_2O_5, As_2O_5$  gelten müsse, eine Ansicht, die zur Annahme einer Unzahl von „komplexen“ freien Säuren führen muß und deren ich selbst vor Beginn meiner Arbeiten war.<sup>1</sup>

Die Untersuchung der Einwirkung der Vanadinsäure auf Wolframate und Molybdate, bzw. von Wolframsäure und Molybdansäure auf Vanadate hat jedoch die vollständige Unhaltbarkeit dieser Auffassung ergeben: Je nach der Sättigungsstufe des Ausgangsproduktes entstehen verschiedene Salze, die außer Basis zwei der Säuren in wechselndem Verhältnis enthalten, aber das qualitative und quantitative Studium von Reaktionsverlauf und -resultat kennzeichnet die Verbindungen fraglos als Doppelsalze von Wolframat, bzw. Molybdaten mit Vanadaten. Es gelang dagegen nicht, die freien sogenannten komplexen Säuren herzustellen.

Dieser Kategorie von bisher als „komplexen Salzen“ bezeichneten Verbindungen schlossen sich, wie früher ausgeführt<sup>2</sup>, fraglos eine große Anzahl anderer an, und wenn auch „die bekannten Salze, die sich von mehr als einer Säure ableiten, in der Regel isomorphe Mischungen sind, deren einzelne Salze und Säuren analog konstituiert sind — z. B. Sulfate, Selenate und Chromate — Perchlorate, Perjodate und Permanganate — während bei den sogenannten komplexen Salzen dies meistens nicht der Fall ist, bzw. verschiedene Sättigungsstufen miteinander verbunden sind, so darf man doch nicht übersehen, daß auch im übrigen bereits Doppelsalze von Säuren

---

<sup>1</sup> Vergl. die auf meine Veranlassung unternommene Arbeit von ROSENHEIM über Wolframvanadate, *Lieb. Ann.* **251**, 197.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1182.

ungleicher Konstitution — Jodate mit Sulfaten<sup>1</sup> und Chloriden<sup>2</sup> u. s. w. — beschrieben sind, denen sich als bekanntestes wohl das Schweinfurter Grün, arsenig-essigsaures Kupferoxyd, anschliesst.“ —

In seiner interessanten Arbeit *Zur Kenntnis der Doppelsäuren des siebenatomigen Jods*<sup>3</sup> unterzieht Herr W. C. BLOMSTRAND meine Ansicht über diese und die später zu erwähnenden Verbindungen einer freundlichen Besprechung. Bezüglich dieser von mir aufgestellten Körperklasse teilt er wohl meine Auffassung derselben, vermisst es jedoch, daß ich eine Definition des Begriffes „Doppelsalz“ nicht gegeben. Dies ist allerdings nicht geschehen, aber ich glaube, daß die im vorstehenden zitierte Äußerung und die von mir angewendete Schreibweise für die Körper keinen Zweifel an meiner Auffassung lassen können:

Wenn ich einen Körper, dessen Analyse zu der relativ einfachen Zusammensetzung  $2K_2O, 4WO_3, V_2O_5$  führt, infolge seiner Bildungsweise und seines Verhaltens, als  $6K_2O, 12WO_3, 3V_2O_5$ , d. h. als  $5K_2O, 12WO_3 + K_2O, 3V_2O_5$ , also als Doppelsalz von Kaliumparawolframat und -trivanadat auffasse (und nicht, wie bisher üblich als das Kaliumsalz einer zweibasischen nicht-isolierbaren Wolframvanadinsäure  $2H_2O, 4WO_3, V_2O_5$ ), so wollte ich durch diese Schreibweise allerdings das ausdrücken, was Herr BLOMSTRAND voraussetzt: daß wir es hier mit Molekularverbindungen zu thun haben, deren atomistische Erklärung nur für jeden einzelnen beider Bestandteile möglich, für den ganzen Molekülkomplex jedoch z. Zt. undurchführbar ist. Ich sage: „ich wollte“, denn ich werde weiter unten zeigen, wie die Fortsetzung meiner Arbeiten mich zu der Erkenntnis geführt haben, daß es für die „Verbindungen von Salzen zweier Säuren ungleicher Konstitution, die in Lösung die Reaktionen ihrer Komponenten zeigen“, d. h. für die vorliegenden Doppelsalze sehr wohl möglich ist, die beiden getrennten Moleküle zu einem atomistisch geschriebenen Ganzen zu vereinigen und so das Pluszeichen, welches ja in der That meistens bei chemischen Formeln ein großes Fragezeichen bedeutet, zu beseitigen. —

In eine ganz andere Klasse gehören die bisher als „Arsen- vanadinsäure und Phosphorvanadinsäure“ und deren Salze betrachteten Verbindungen: Für diese führten die Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß nur je eine der sogenannten freien Säuren im Gegensatz

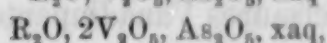
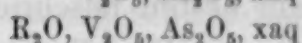
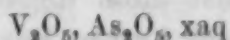
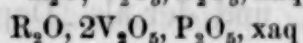
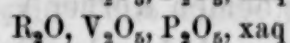
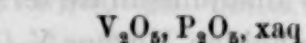
<sup>1</sup> RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* **97**, 96.

<sup>2</sup> RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* **97**, 92.

<sup>3</sup> *Diese Zeitschr.* I, 10—50.

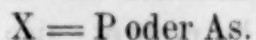


zu früheren Annahmen existiert und überhaupt die folgenden Körper darstellbar waren:

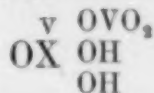


ferner die sog. Purpureovanadate  $7R_2O, P_2O_5, 12V_2O_5$  und eine Reihe von Verbindungen von der allgemeinen Formel  $2R_2O, 2V_2O_5, 3As_2O_5, xaq$ , auf welche ich weiter unten gleichfalls zurückkommen werde.

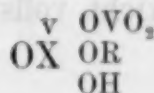
In den aufgeführten Körpern steht, wie ersichtlich, die Molekülzahl beider Säuren in recht einfachem Verhältnis zu einander: Sie sind sämtlich als Salze der Phosphorsäure bzw. Arsensäure aufzufassen, in welchen das Vanadinpentoxyd nicht mehr als Säure, sondern als Basis fungiert. Schreibweise und Bezeichnungsweise sind also die folgenden:



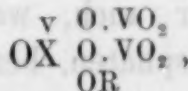
Vanadiumphosphat (arsenat)



Alkalivanadiumphosphat (arsenat)



Alkalidivanadiumphosphat (arsenat)



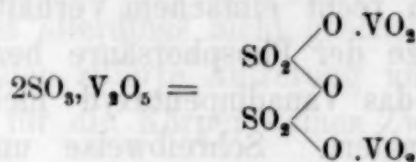
während man früher von der Existenz einer isolierbaren Phosphor- (oder Arsen-) vanadinsäure  $X_2O_5, V_2O_5$ , einer solchen nichtisolierbaren  $X_2O_5, 2V_2O_5$ , deren jede einbasisch wirken würde, und Salzen dieser gesprochen hatte.

„Analogien für einen derartigen Wechsel in dem Charakter ein und derselben Verbindung, hier des Vanadinpentoxyds, sind ja zahlreich vorhanden. Wie das Aluminiumhydroxyd bald — in den Aluminaten — sich starken Basen gegenüber als schwache Säure, bald — in den Aluminiumsalzen — sich als Basis zeigt, so auch jenes: Wirkt eine Basis auf dasselbe ein, so entstehen Vanadate, mit Säuren dagegen Vanadiumsalze, im vorliegenden Falle Phosphate und Arsenate.

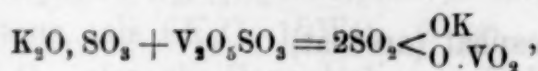
Man sollte daraus schliessen, dafs bei Einwirkung anderer Säuren auf Vanadinsäure deren basischer Charakter gleichfalls zum Ausdruck kommt, und so weist auch schon BERZELIUS darauf hin, dafs verdünnte Salpetersäure Vanadinsäure zu „salpetersaurer Vanadinsäure“ löse, und eine erneute von MÜNZING angestellte Untersuchung der von BERZELIUS aufgefundenen, von FRITZSCHE und GERLAND

weiter erforschten Verbindungen der Vanadinsäure mit der Schwefelsäure läßt auch diese zweifelsohne als Vanadiumsulfate erscheinen. — Als am besten beschrieben können die beiden Körper  $V_2O_5, 2SO_3$ , „schwefelsaures Vanadinpentoxyd“ genannt, und der als „Doppelsalz“ bezeichnete  $K_2O, V_2O_5, 2SO_3 + 6aq$ , von MÜNZING als  $\left. \begin{matrix} KVO_3 \\ K_2SO_4 \\ V_2O_5, 2SO_3 \end{matrix} \right\} + 9aq$  betrachtete, gelten.

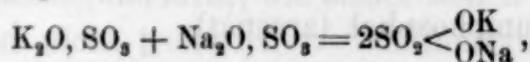
Der erstere ist unzweifelhaft als Vanadiumpyrosulfat



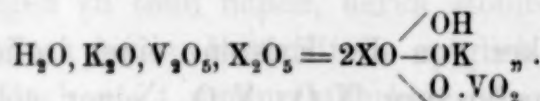
aufzufassen; der letztere, einfacher als dies von MÜNZING geschehen, als Vanadium-Kaliumsulfat betrachtet, also als



entspricht vollständig dem Natrium-Kaliumsulfat

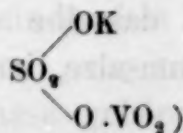


aber auch, was von besonderem Interesse ist, Alkalivanadiumphosphaten, bezw. Arsenaten ( $P$  oder  $As = X$ ):



Bei der Besprechung meiner im obigen wörtlich wiedergegebenen Ansichten über diese Körper hält Herr BLÖMSTRAND die durch obige Schreibweise gegebene atomistische Erklärung von z. B.  $OP \begin{array}{c} \text{OK} \\ \diagdown \text{OVO}_2 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$

„für vollständig richtig, daß „andererseits“, fährt er fort, „die Vanadinsäure als Base zu der Phosphorsäure wie im Salze  $KO \cdot SO_2 \cdot O \cdot VdO_2$  (nach meiner Schreibweise

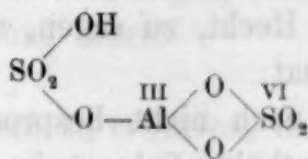


zu der Schwefelsäure betrachtet werden kann (gleichwie im gewöhnlichen Alaunsalz die Thonerde), ist natürlich ganz richtig. Von meinem Standpunkte aus könnte nur bemerkt werden, daß in diesem Falle der Vanadinsäure ebensowenig wie der Thonerde eine eigentlich selbständige Rolle als Basis zuerkannt werden kann, indem beide als Teile des gemeinschaftlichen Ganzen, des komplizierten

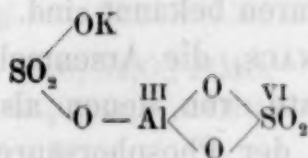


Säureradikals  $\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{VdO}_2$  und  $\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Al} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$ , wovon das Alkali gesättigt wird, zu betrachten wären. Hiernach treten beide als integrierende Teile eines Alkalisalzes des vanadinschwefelsauren und aluminiumschwefelsauren Salzes auf.“

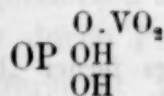
Meines Erachtens muß gerade der Vanadinsäure hier eine selbständige Rolle als Basis zugesprochen werden:<sup>1</sup> Herr BLOMSTRAND hat, wie mir scheint, übersehen, daß ja im Gegensatz zu der von ihm angenommenen hypothetischen Aluminiumschwefelsäure



deren Kaliumsalz



den Alaun darstellen würde, die Verbindung



in freiem Zustande wohl charakterisiert existiert und nicht allein nur als integrierender Bestandteil der Alkaliverbindungen auftritt. Der ganze Komplex ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) oder  $\text{P}^{\text{OVO}_2}_{\text{O}_2}$  ist also nach meiner Ansicht nicht in dem Kalisalz als saurer Bestandteil zu betrachten, etwa wie

$\text{CrO}_2 \begin{array}{l} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \end{array}$  in den Chlorochromaten, nein, der Rest der Vanadinsäure  $\text{VO}_2$

und K stehen in diesen Verbindungen nicht im gegensätzlichen Verhältnis zu einander, sie spielen vielmehr dieselbe Rolle, indem sie

jede einen Teil der sauren Affinitäten der Phosphorsäure  $\text{OP} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  sät-

<sup>1</sup> Experimentell kann diese Frage vielleicht durch das Studium des Verhaltens hierhergehörender Körper bei der Elektrolyse entschieden werden; ich werde später über Ergebnisse von Versuchen, die in diesem Sinne unternommen sind, berichten.

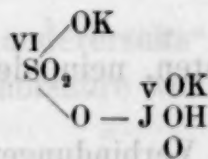
tigen, ebenso wie sich K und Na gleich in dem Salze  $\begin{array}{c} \text{OK} \\ \diagup \text{SO}_2 \\ \diagdown \text{ONa} \end{array}$  verhalten.<sup>1</sup> —

Es ist, wie Herr BLOMSTRAND sagt, „durchaus nicht zu bestreiten, daß im Molekül des Vanadiumphosphates zwei Säuren sich befinden,“ aber da diese Säuren nicht, sozusagen, als gleichberechtigte in dem Molekül fungieren, sondern die eine die Wirkung der anderen abschwächt, hat man nun im Gegensatz zu der Ansicht Herrn BLOMSTRANDS ein volles Recht, zu sagen, wie ich dies am Schlusse meiner letzten Arbeit that:

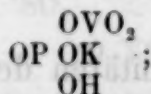
„Die dritte bisher noch nicht besprochene Klasse von „komplexen“ Verbindungen enthält „Salze,“ in denen die Molekülzahlen beider Säuren in sehr ungleichem Verhältnis stehen, für welche auch die sogenannten freien Säuren bekannt sind. Hierher gehören z. B. die Kieselwolframate MARIGNACS, die Arsenmolybdate, ferner Phosphorwolframate und -molybdate, von denen als bekannteste Verbindung das für die Bestimmung der Phosphorsäure so wichtige Ammoniumphosphormolybdat  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MO}_3$  zu nennen ist.“

<sup>1</sup> Herr BLOMSTRAND findet es ferner „bemerkenst,“ daß von mir auch Jodate mit Sulfaten zur ersten Klasse, wie ich dies oben wiederholte, gezählt werden, „obgleich das einzig bekannte Kalisalz nach MARIGNACS, in allem von mir (Bl.) bestätigten Analyse der Formel  $\text{KH} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{JO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK}$  — mutatis mutandis — dem oben als Beispiel der zweiten Klassen angeführten Vanadiumphosphate aufs genaueste entspricht.“

Auf das genaueste? Mit nichten! Das Salz, dem nach Herrn BLOMSTRAND die Formel



zukommt, entspricht nicht dem Körper

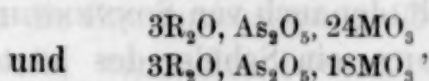


hier ist das Kalium an den Rest der Phosphorsäure gebunden, dort zum Teil an die Schwefelsäure, zum Teil an die Jodsäure, die also beide ihren sauren Charakter behalten und noch Basis zu binden vermögen. Aus diesem Grunde zähle ich auch heute diesen Körper nicht zu der zweiten, sondern der ersten Klasse, fasse ihn also als Doppelsalz  $\text{KHSO}_4 + \text{KJO}_3$  auf und werde auch auf ihn noch zurückkommen.

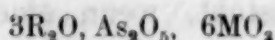


Hier kann man in der That von freien existierenden Säuren, wie ich dies gethan, sprechen, denn im Gegensatz zu dem labilen Verhalten der Phosphor- und Arsenvanadinsäure, die sich schon in wässriger Lösung zersetzen, sind hier Verbindungen, die nur die beiden freien Säuren enthalten, sehr beständig: Unzersetzt, umkrystallisierbar, treiben sie direkt unter Bildung der entsprechenden wieder beständigen Salze aus Chloriden und Nitraten z. B. die Säuren aus und verhalten sich noch in vielen Beziehungen anders, welcher Unterschied mich zu dieser vorläufigen, rein durch äussere Gesichtspunkte gegebenen Einteilung führte. —

Es war von vornherein zu erwarten, daß die Bearbeitung dieses weitaus größten Gebietes mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sein würde; da nun die Arsensäure sich mit Molybdänsäure und 3 Vol. Basis nicht nur zu



sondern auch zu



verbindet, also neben sehr komplizierten auch einfachere Körper bildet, und dieselben in neuerer Zeit durch PUFÄHL in ebenso sorgfältiger wie erschöpfender Weise untersucht wurden (die Methoden der Darstellung siehe später), schien es am fruchtbarsten, hier den Angriff des Gebietes vorzunehmen. — Ich lasse daher zunächst eine Untersuchung

### Über die Einwirkung der Molybdänsäure auf die Arsenate des Kaliums und Natriums.

Von

FELIX MACH

folgen.

#### Geschichtliches.

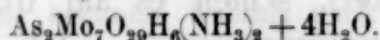
Unter den Salzen, „in welchen,“ wie BERZELIUS<sup>1</sup> sagt, „Molybdänsäure Basis ist,“ findet sich neben schwefelsaurer, phosphorsaurer, oxalsaurer, borsaurer, weinsaurer, bernsteinsaurer Molybdänsäure auch das arseniksaure Salz beschrieben, welches, analog den übrigen Verbindungen, durch Digestion von feuchter Molybdänsäure mit

<sup>1</sup> Lehrbuch, 5. Aufl., 3, 1045.

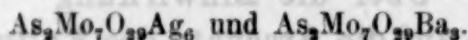
Arseniksäure entsteht, wobei eine farblose Auflösung und ein zitronengelbes basisches Salz entsteht. „Die Auflösung krystallisiert, nachdem sie bis zur Sirupkonsistenz verdunstet worden ist. Wein-geist zersetzt die Krystalle und scheidet einen weissen, flockigen Stoff ab, welchen er gleichwohl späterhin auflöst. Während des Verdunstens wird die Auflösung blau und schieft alsdann nicht mehr bei dem Eintrocknen an.“

Später erwähnt SONNENSCHNEIN<sup>1</sup> hierhergehörende Verbindungen: Er untersuchte den gelben Niederschlag, den Ammoniummolybdat in Phosphaten hervorbringt, und sagt: „Bemerkenswert ist, dafs bei erhöhter Temperatur (100°) die Arseniksäure ebenfalls in molybdänsaurem Ammon einen gelben Niederschlag verursacht, der in seinem Verhalten dem phosphorsäurehaltigen sehr ähnlich ist.“ STRUVE<sup>2</sup>, der den Körper untersuchte, bezeichnet ihn als „Verbindung von fünf-fach molybdänsaurem Ammoniumoxyd, in welchem 7% Arsensäure vorhanden sind“, ein Gehalt, der auch von SONNENSCHNEIN schon angegeben wurde, und SELIGSOHN, ein Schüler des letzteren, giebt ihm<sup>3</sup> die Zusammensetzung  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + 6(\text{H}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3)$ .

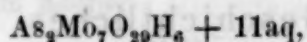
Nach SEYBERTH<sup>4</sup> entsteht, wenn eine Lösung von Molybdänsäure und Arsensäure bei Gegenwart von Ammoniaksalz längere Zeit zum Sieden erhitzt wird, ein sich nach einiger Zeit absetzender, aus kleinen Krystallen bestehender Niederschlag von der Zusammensetzung



Die in heifsem Wasser lösliche Verbindung giebt mit überschüssigem Silbernitrat einen hellgelben, mit Baryumchlorid einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung



Eine freie Säure gewinnt er sowohl durch direktes Zusammenbringen von Arsensäure und Molybdänsäure, als auch durch Zersetzen des Ammoniumsalzes mit Königswasser. Die Formel der auf erstem Wege dargestellten ist



und auch die andere Methode soll dasselbe Verhältniss von  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$  ergeben.

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. 53, 339.

<sup>2</sup> Journ. pr. Chem. 58, 493.

<sup>3</sup> Journ. pr. Chem. 67, 470.

<sup>4</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 391.



In einer fast gleichzeitig veröffentlichten Untersuchung DEBRAYS<sup>1</sup> wird dem bekannten gelben Ammoniumsalz die Zusammensetzung  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 20\text{MoO}_3$  gegeben, aus welchem durch Zersetzen mit Königswasser eine in gelben triklinen Prismen krystallisierende Säure  $\text{H}_3\text{AsO}_4, 10\text{MoO}_3 + 12\text{aq}$  — der Wassergehalt bleibt wegen eines Gehaltes an Salpetersäure fraglich — und eine solche  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 6\text{MoO}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$  in farblosen rhombischen Prismen erhalten wird. Aus der gelben Säure, die durch Salpetersäure unter Abscheidung von Molybdänsäure und unter Bildung der an Arsensäure reicheren Verbindung zersetzt wird, daher in schlechter Ausbeute entsteht, und mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen von Kaliumsalzen entsteht ein gelbes mikrokrySTALLINISCHES Salz  $\text{K}_3\text{AsO}_4 10\text{MoO}_3$ .

Die farblose Säure wird dagegen nicht durch Salpetersäure zersetzt und giebt mit Alkalien weißse gelatinöse, in Wasser schwer, in Säuren und Alkalien leicht lösliche Niederschläge. Das Ammoniumsalz hat nach ihm die Zusammensetzung  $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + \text{aq}$  und bildet sich auch, wenn eine Lösung von käuflichem molybdänsauren Ammon in verdünnter Salpetersäure mit der berechneten Menge Arsensäure versetzt und längere Zeit auf  $50-60^\circ$  erwärmt wird, während ein Natriumsalz von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 12\text{aq}$ , welches gut krystallisiert, auch durch Kochen einer Lösung von Natriumkarbonat mit der berechneten Menge Arsensäure und Molybdänsäure erhalten wird. Dasselbe kann ebenso wie ein entsprechendes Ammoniumsalz aus den gelatinösen Niederschlägen durch Auflösen derselben in der freien Säure erhalten werden.

GIBBS<sup>2</sup> macht in seinen ausgedehnten Untersuchungen über die komplexen Säuren die folgenden Angaben über „Arsenio-Molybdates“: „Werden Lösungen von Ammoniumarsenat und saurem Ammoniummolybdat ( $\frac{7}{3}$  Salz) gemischt, so fällt ein schön weißer, krystallinischer, in kaltem Wasser nahezu unlöslicher, in kochendem unter Trübung löslicher Körper  $16\text{MO}_3, \text{As}_2\text{O}_5, 5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 8\text{H}_2\text{O}$  aus.“ Werden die entsprechenden Kaliumsalze gemengt, so entsteht eine ähnliche Fällung und ebenso wirkt Arsensäure auf die Arsenate ein. Diese weißen Verbindungen werden nach GIBBS durch kochende Salpetersäure nicht wesentlich verändert, „aber“ so sagt er, „es ist die Existenz von Verbindungen mit  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MO}_3 = 1 : 24$  mindestens sehr wahrscheinlich.“

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 78, 1408.

<sup>2</sup> *Amer. Chem. Journ.* 3, 406.

Diese sich grösstenteils widersprechenden Angaben veranlafsten PUF AHL, in seiner Dissertation *Über die Arsenmolybdänsäuren und ihre Salze*<sup>1</sup> dieselben eingehend zu untersuchen:

Zur Darstellung der freien Säure verfährt PUF AHL nach einer zuerst von R. FINKENER<sup>2</sup> zur Darstellung der Phosphormolybdänsäuren angegebenen und von seinen Schülern<sup>3</sup> weiter benutzten Methode, indem er normales Baryummolybdat in Gegenwart der an die Molybdänsäure zu bindenden, berechneten Menge Arsensäure mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.<sup>4</sup>

Auf diese Weise stellt er zunächst eine farblose Arsenmolybdänsäure dar, deren Analyse und Verhalten ihn dazu führen, für sie die Formel  $H_6As_2O_8, 6MoO_3 + 15H_2O$  anzunehmen, eine Säure, die sich als identisch mit der von DEBRAY erhaltenen erwies.

Seine Versuche, auf diesem Wege auch eine Säure darzustellen, von der sich das bekannte, gelbe Ammonium- und Kaliumsalz  $R_6As_2O_8, 24MoO_3 + 12H_2O$  (R für  $NH_4$  und K) ableiten liesse, hatten keinen direkten Erfolg, führten ihn aber zu der Entdeckung einer bis dahin unbekannten, roten Arsenmolybdänsäure, deren Zusammensetzung nach ihm der empirischen Formel  $As_2O_5, 18MoO_3 + 28H_2O$  entspricht.<sup>5</sup>

Beide Säuren zeigen in ihren Salzen eine außerordentliche Krystallisationsfähigkeit, beide verhalten sich gegen viele Reagentien ganz gleich, nur unterscheidet sich die rote Säure von der farblosen durch grosse Zersetzlichkeit. Oft schon von selbst, sehr leicht durch verdünnte Säuren tritt ein Zerfall in  $As_2O_5, 6MoO_3 + 18H_2O$  und

---

<sup>1</sup> Leipzig, 1888.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11, 1638.

<sup>3</sup> SPRENGER, *Über Phosphorwolframsäure*, Berlin 1880.

FREMERY, *Über Arsenwolframsäure und ihre Salze*, Freiburg 1884.

FERNANDEZ, *Über Arsenvanadinsäuren*, Halle 1886.

<sup>4</sup> Dies Verfahren erwies sich bedeutend vorteilhafter als das von DEBRAY angegebene, nach welchem die freie Säure durch Zersetzung eines Gemenges von käuflichem Ammoniummolybdat und der berechneten Menge Arsensäure mittelst Königswasser gewonnen wird.

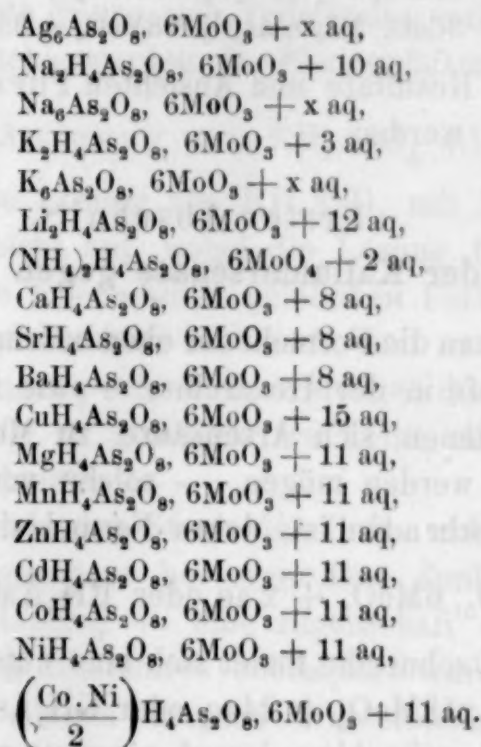
<sup>5</sup> Beide Säuren krystallisieren unter geeigneten Bedingungen mit anderem Wassergehalt und anderen Krystallformen: So erhält er von der farblosen Säure eine ebenfalls farblose Modifikation  $H_6As_2O_8, 6MoO_3 + 7H_2O$ , wenn sie sich aus starker Salpetersäure ausscheidet, und von der roten Säure ein wasserreicheres, in gelben triklinen Krystallen auftretendes Produkt  $As_2O_5, 18MoO_3 + 38H_2O$ , das sich aus der Mutterlauge bei einer 8° C. nicht übersteigenden Temperatur ausscheidet, doch ebenso wie das zweite Hydrat der farblosen Säure leicht in die ursprüngliche Verbindung übergeht.



MoO<sub>3</sub> ein. Überschüssige Alkalien und Alkalikarbonate zersetzen beide Säuren leicht.

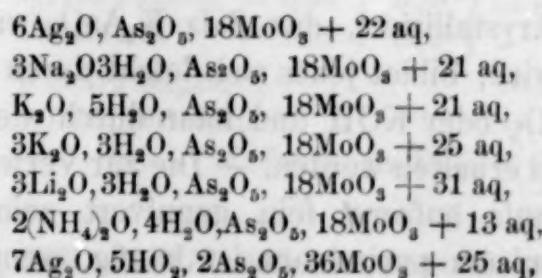
PUFAHL stellt von beiden eine große Reihe von Salzen dar, die er meistens durch Eintragen der berechneten Menge der Oxyde oder Karbonate in die warme Lösung der Säure oder auch durch mehrmaliges Eindampfen der Nitrates oder Acetate in berechneter Menge mit der verdünnten Lösung der Säure erhält:

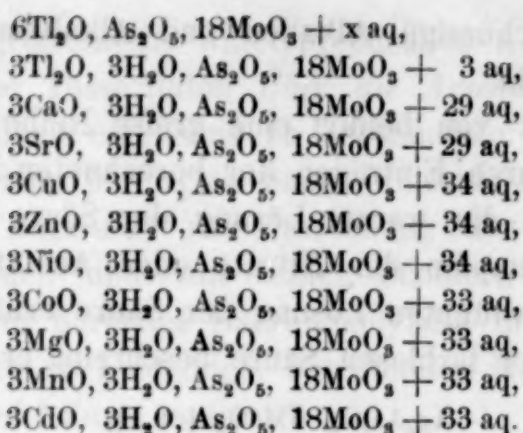
Von Salzen der farblosen Säure beschreibt er:



Das von DEBRAY beschriebene gelatinöse Ammoniumsalz  $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + \text{aq}$ , ebenso die nach SEYBERTH 7 Moleküle MoO<sub>3</sub> auf 1 Molekül As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthaltende, farblose Säure konnte PUFAHL nicht erhalten. Der abweichende Molybdänsäuregehalt der letzteren ist nach ihm durch fehlerhafte Methoden SEYBERTHS zu erklären, und die Säure aller Wahrscheinlichkeit nach mit der von DEBRAY und ihm erhaltenen Säure identisch.

Von der roten Säure  $\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$  beschreibt PUFAHL folgende Reihe von Salzen:





Auf fernere Resultate und Ansichten PUFAPHS wird weiter unten zurückgekommen werden. —

### Erster Abschnitt.

#### Verhalten der Kaliumarsenate gegen Molybdänsäure.

Betrachtet man die Formeln der oben beschriebenen Verbindungen, so sieht man, daß in der Hexareihe, — wie im folgenden die Verbindungen, in denen sich Arsensäure zu Molybdänsäure wie 1 : 6 verhält, genannt werden mögen, — solche vorwalten, in denen ein Molekül Basis vorhanden ist, deren Formel sich schreiben ließe als  $\text{R}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + x \text{ aq}$  oder  $\text{RH}_2\text{AsO}_4, 3\text{MoO}_3 + \frac{x}{2} \text{ aq}$ , und auch in der Achtzehnstreihe findet sich eine entsprechende Verbindung  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 24 \text{ aq}$  oder  $\text{KH}_2\text{AsO}_4, 9\text{MoO}_3 + 12 \text{ aq}$ . —

Ohne daß bereits hier darauf eingegangen werden möge, wie diese Verbindungen ihrer Konstitution nach aufzufassen seien, sieht man doch ohne weiteres, daß in gewissem Sinne einmal drei, das andere Mal neun Moleküle Molybdänsäure zu saurem Kaliumarsenat addiert erscheinen, welche Betrachtungsweise zunächst dazu führte,

#### A. die Einwirkung von Molybdänsäure auf Monokaliumarsenat zu untersuchen.

Das Monokaliumarsenat wird von den drei Kalisalzen der Arsensäure am leichtesten krystallisiert erhalten. Während die Verbindung  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$  nicht krystallisiert, das Salz  $\text{K}_3\text{AsO}_4$  erst aus sirupöser Lösung erhalten wird, bildet jenes sich leicht durch Neutralisieren von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{KOH}$  und kann durch wiederholte, gestörte Krystallisation rein erhalten werden. — Die zur Verwendung kommende Molybdänsäure muß äußerst fein gepulvert sein. Das käufliche Acidum molybdaenicum purissimum ist häufig, wenn es ammoniakfrei



ist, wie dies für die beabsichtigten Versuche unbedingt erforderlich, stark erhitzt und dann zum Teil krystallinisch geworden. Eine derartige Säure ist selbst nach tagelangem Kochen nicht vollständig in Lösung zu bringen, vielmehr kann nur eine solche verwendet werden, die bei möglichst niedriger Temperatur (ungefähr  $340^{\circ}$ ) ammoniakfrei gemacht ist, deren Reinheit dadurch erkannt wird, daß 5 g in Kalilauge unter Zusatz von NESSLERSchem Reagens gelöst werden. Die Prüfung auf andere Verunreinigungen erfolgt durch Sublimation im Luftstrom, wobei die verwendete Säure sich vollständig verflüchtigte.

Alle Kochversuche wurden in Platingefäßen vorgenommen. —

### I. Absättigung von $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ mit $\text{MoO}_3$ .

Kocht man eine Lösung von  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  mit  $\text{MoO}_3$ , so löst sich dieselbe zunächst leicht auf, wobei die Lösung farblos bleibt. Allmählich nimmt diese jedoch einen gelblichen Farbton an, die leichte Löslichkeit der Molybdänsäure läßt nach, und es bedarf fortgesetzten Kochens unter Eintragung sehr kleiner Mengen der Säure, um schließlich zu einem Punkte zu gelangen, wo keine Aufnahme der Säure mehr eintreten scheint.

Die hierbei durch den Staub der Luft, wohl auch durch die reduzierenden Flammengase hervorgerufene dunkelgrüne bis grünblaue Färbung der Lösung — eine Eigenschaft der sauren Molybdate, die bereits von BERZELIUS beobachtet wurde — wird darauf durch Kochen mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd beseitigt und die nun intensiv gelbe Lösung über Schwefelsäure fraktioniert krystallisiert:

Es schieden sich zunächst eine Reihe von Anschüssen — neun — weißer, stark glänzender, sehr kleiner Krystalle aus, die durch Waschen mit kaltem Wasser von der anhaftenden Mutterlauge befreit und auf Thon getrocknet wurden. Unter dem Mikroskop erschienen sie teils würfelförmig, meistens oktaëdrisch.

#### I. Anschufs: Es gaben:

0.9387 g Substanz	0.1436 g $\text{K}_2\text{SO}_4$	= 8.26 % $\text{K}_2\text{O}$	} = 8.21 % $\text{K}_2\text{O}$ , im Mittel,
0.7547 g "	0.1169 g $\text{K}_2\text{SO}_4$	= 8.36 " $\text{K}_2\text{O}$	
0.2450 g "	0.0408 g Pt	= 8.02 " $\text{K}_2\text{O}$	
0.5005 g "	0.1185 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 17.56 % $\text{As}_2\text{O}_5$ ,	
1.0815 g "	0.0757 g Glühverlust	= 7.00 " $\text{H}_2\text{O}$ ,	
		Differenz als $\text{MoO}_3$	= 67.23 " $\text{MoO}_3$ .
		100.00	

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.0875 : 0.0764 : 0.4668 : 0.3888 = 1.15 : 1 : 6.11 : 5.08.$$

III. Anschufs: im Mittel:

0.6894 g	ergaben 0.1083 g Pt	= 7.57 % $K_2O$ ,
0.5162 g	" 0.1303 g $Mg_2As_2O_7$ = 18.72 pCt. $As_2O_5$ }	= 18.54 " $As_2O_5$ ,
1.0861 g	" 0.2688 g $Mg_2As_2O_7$ = 18.36 " $As_2O_5$ }	
1.0183 g	" 0.0680 g Glühverlust	= 6.67 " $H_2O$ ,
	Differenz als $MoO_3$	= 67.22 " $MoO_3$
		100.00

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.0805 : 0.0806 : 0.4668 : 0.3705 = 1 : 1.00 : 5.79 : 4.60.$$

VIII. Anschuss: Es gaben:

0.7472 g Substanz	0.1209 g Pt	= 7.79 % $K_2O$ ,
0.5443 g	" 0.1318 g $Mg_2As_2O_7$ = 17.96 % $As_2O_5$ .	
	$K_2O : As_2O_5 = 0.0828 : 0.0780 = 1.06 : 1.$	

Es lag also zweifelsohne die Verbindung  $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$  vor, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet		Gefunden		
		Anschufs		
		I	III	VIII
$K_2O$	7.36	8.21	7.57	7.79 %
$As_2O_5$	18.00	17.56	18.54	17.96 %
$MoO_3$	67.60	67.23	67.22	— %
$H_2O$	7.04	7.06	6.67	— %

Aber die erhaltenen Anschüsse konnten durch die beschriebenen Operationen noch nicht vollständig rein erhalten werden. Daher wurden sämtliche Anschüsse aus siedendem Wasser umkrystallisiert und der aus der schwach gelblich gefärbten Lösung erhaltene, erste Anschufs nach sorgfältigem Waschen mit kleinen Mengen kalten Wassers und Trocknen auf porösem Thon analysiert.

Es ergaben:

0.7151 g Substanz	0.1075 g Pt	= 7.24 % $K_2O$ ,
0.6159 g	" 0.1538 g $Mg_2As_2O_7$	= 18.52 % $As_2O_5$ ,
1.0297 g	" 0.0708 g Glühverlust	= 6.87 % $H_2O$ ,
	Differenz als $MoO_3$	= 67.37 % $MoO_3$ .
		100.00

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.0770 : 0.0805 : 0.4678 : 0.3816 = 1 : 1.04 : 6.06 : 4.95.$$

Das erste bei der Einwirkung der Molybdänsäure auf  $KH_2AsO_4$  erhaltene Produkt ist also identisch mit dem von PUFÄHL auf ganz anderem Wege erhaltenen Körper  $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$ .

Die erhaltene Mutterlauge läßt sich bis zur Syrupskonsistenz konzentrieren, bis sich vereinzelt, farblose, quarzähnliche und dann gelbe, rhomboedrische Krystalle ausscheiden, während schliesslich eine undeutlich krystallinische, grüne Masse zurückbleibt.



Die Analyse der hexagonalen, farblosen, zwischen Fließpapier durch Pressen gereinigten und getrockneten Krystalle ergab aus:

0.8155 g Substanz	0.1318 g Pt	= 7.79% K <sub>2</sub> O.
0.6910 g "	0.0621 g Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	= 6.66% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .
0.4483 g "	0.0603 g Glühverlust	= 13.45% H <sub>2</sub> O.
Differenz als MoO <sub>3</sub>		= 72.10% MoO <sub>3</sub> .
100.00		

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.0829 : 0.0289 : 0.5007 : 0.7472 = 2.868 : 1 : 17.32 : 25.85.$$

Für die Formel 3K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18MoO<sub>3</sub>, 26H<sub>2</sub>O berechnet ist die prozentische Zusammensetzung 7.89% K<sub>2</sub>O, 6.44% As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 72.56% MoO<sub>3</sub>, 13.10% H<sub>2</sub>O.

Demgemäß bildet sich als zweites Produkt bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> der von PUFÄHL durch Zusatz von 1 Molekül K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur wässerigen Lösung von 1 Molekül der roten Arsenmolybdänsäure As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18MoO<sub>3</sub> + 28H<sub>2</sub>O erhaltene Körper 3K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18MoO<sub>3</sub> + 26H<sub>2</sub>O.

Die Analyse der gelben, rhomboëdrischen Krystalle, welche durch Abtupfen mit Fließpapier gereinigt wurden, führte zu folgenden Ergebnissen:

0.8076 g Substanz	0.0488 g Pt	= 2.91% K <sub>2</sub> O,
0.4974 g "	0.0485 g Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	= 7.25% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> }
0.8704 g "	0.0809 g Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	= 6.89% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> } = 7.06% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,
0.9916 g "	0.1334 g Glühverlust	= 13.45% H <sub>2</sub> O }
0.4278 g "	0.0579 g Glühverlust	= 13.53% H <sub>2</sub> O } = 13.49% H <sub>2</sub> O,
Differenz als MoO <sub>3</sub>		= 76.54% MoO <sub>3</sub> .
100.00		

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.0309 : 0.0307 : 0.5315 : 0.7494 = 1.006 : 1 : 17.31 : 24.41.$$

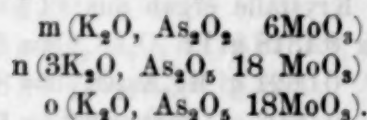
Für die Formel K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18MoO<sub>3</sub>, 25H<sub>2</sub>O berechnet ist die prozentische Zusammensetzung 2.79% K<sub>2</sub>O, 6.79% As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 77.00 MoO<sub>3</sub>, 13.37% H<sub>2</sub>O.

Es entsteht also als drittes Produkt der von PUFÄHL ebenfalls durch Eintragung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in die wässerige Lösung der Säure As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18MoO<sub>3</sub> + 28H<sub>2</sub>O (im Verhältnis von 1 Molekül zu 1 Molekül Säure) gewonnene Körper K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18MoO<sub>3</sub> + 28H<sub>2</sub>O.

Die schliesslich verbleibende, zu einer dunkelgrünen Masse — infolge eingetretener Reduktion — erstarrte Mutterlauge enthält grofse Mengen Molybdänsäure neben Arsensäure. In ihr ist, wie später nachgewiesen wird, die rote Säure As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18MoO<sub>3</sub> + 28H<sub>2</sub>O vorhanden: —

Dafs in der Mutterlauge eine an Molybdänsäure sehr reiche Verbindung vorhanden war, ergibt sich schon aus den oben mitgeteilten Resultaten.

Aus  $y(\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5) + x\text{MoO}_3$  scheiden sich nacheinander aus:



Demgemäß muß freie Arsensäure oder, falls  $\text{MoO}_3$  auf  $\text{As}_2\text{O}_5$  einwirkt, was, wie später gezeigt wird, der Fall ist, freie Arsenmolybdänsäure entstehen. —

Um festzustellen, in welchem Verhältnis Molybdänsäure und arsensaures Kali in der nach dem Kochen erhaltenen Lösung, bevor eine Krystallisation eintrat, stehen, wurde eine beliebige Menge  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  mit Molybdänsäure bis zur Sättigung gekocht, die Lösung vom Rückstande abfiltriert und in derselben das Verhältnis der Komponenten bestimmt.

Es ergaben 100 ccm nach dem Glühen und Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  einen Rückstand von 2.7141 g.

100 ccm ergaben 0.1927 g  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.1041$  g  $\text{K}_2\text{O}$ ,

100 ccm „ 0.3104 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.2303$  g  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,

25 ccm „ 0.0776 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ,

also 0.3104 g.

Differenz als  $\text{MoO}_3 = 2.3798$  g  $\text{MoO}_3$ .

2.7141 g

Es verhalten sich  $\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.00110 : 0.00100 : 0.01652$   
 $= 1.1 : 1 : 16.52$ .

Es wurden also auf 1 Molekül  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  ca. 8 Moleküle  $\text{MoO}_3$  aufgenommen.

Dasselbe Verhältnis wurde erhalten, als arsensaures Kali mit Molybdänsäure im Verhältnis von 1 Molekül zu 24 Molekülen  $\text{MoO}_3$  im verschlossenen Rohr auf  $240^\circ$  mehrere Stunden erhitzt wurde. Hierbei ging bei weitem nicht die gesamte Molybdänsäure in Lösung.

Die Krystallisation der Lösung ergab die oben erwähnten Produkte.

Ein dritter Versuch, bei welchem die  $\text{MoO}_3$  in sehr geringen Anteilen eingetragen und äußerst lange gekocht wurde, ergab das Verhältnis  $\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.91 : 1 : 17.8$ .

Es können daher bei besonders sorgfältigem Kochen des sauren Kaliumarsenats mit Molybdänsäure 18 Moleküle  $\text{MoO}_3$  in Lösung gebracht werden, und es bilden sich hierbei die Verbindungen  $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 26\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$ . —



Da nun beim Eintragen der Molybdänsäure die Lösung zunächst farblos bleibt, sodann gelb wird, zeigte schon die Farbenänderung an, daß je nach der Menge der angewendeten Molybdänsäure verschiedene Endprodukte entstehen werden.

Um nun die Abhängigkeit der Natur der entstehenden Verbindungen von der Menge der angewendeten Molybdänsäure festzustellen, wurde zunächst

II. Die Einwirkung von 1 Mol. ( $K_2O, As_2O_5, 2H_2O$ ) auf 6 Mol.  $MoO_3$  untersucht. Hierbei mußte glatte Bildung der Verbindung  $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5aq$  erwartet werden. Gemäß der Gleichung:  $2KH_2AsO_4 + 6MoO_3 + xaq = K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + (x + 2)aq$  erfordern 360 Gewichtsteile  $KH_2AsO_4$  864 Gewichtsteile  $MoO_3$ . Dementsprechend wurden 9 g  $KH_2AsO_4$  in Wasser gelöst und in die siedende Lösung ganz allmählich 21.6 g  $MoO_3$ , die sich bis auf einen unwägbaren Rückstand löste, eingetragen. Die Lösung war nur ganz schwach gelblich und ergab unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge infolge von Reduktion grün gefärbter Mutterlauge nur mikrokristallinisches Pulver von der Zusammensetzung:  $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$ .

Es war somit nachgewiesen, daß in der That bei der Absättigung von  $KH_2AsO_4$  durch  $MoO_3$ , sobald 6 Moleküle  $MoO_3$  auf 1 Molekül  $KH_2AsO_4$  zur Einwirkung kommen, lediglich die Verbindung  $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$  entsteht, und es mußten die übrigen, bei diesem Versuche erhaltenen Verbindungen durch weitergehende Einwirkung der Molybdänsäure auf die zunächst gebildete Verbindung  $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$  entstanden sein, eine Annahme, die in dem folgenden Versuche ihre Bestätigung fand.

### III. Absättigung von $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$ mit Molybdänsäure.

Das Salz wurde bis zur Sättigung mit Molybdänsäure gekocht, die zurückbleibende Molybdänsäure abfiltriert und in der klaren Lösung das Verhältnis bestimmt.

25 ccm	ergaben	0.2183 g	Rückstand,	
100 ccm	„	0.0591 g	$K_2SO_4$ , also 25 ccm	0.0146 g $K_2SO_4$
				= 0.0079 g $K_2O$ ,
25 ccm	„	0.0219 g	$Mg_2As_2O_7$ , also 25 ccm	} = 0.0166 g $As_2O_5$ ,
		0.0219 g	$Mg_2As_2O_7$ = 0.0162 g	
100 ccm	„	0.0922 g	$Mg_2As_2O_7$ , also 25 ccm	
		0.0230 g	$Mg_2As_2O_7$ = 0.0171 g	
			Differenz als $MoO_3$	= 0.1938 g $MoO_3$ .
				0.2183 g.

Es ergibt sich also das Verhältnis:

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.0000837 : 0.0000722 : 0.001346 = 1.17 : 1 : 18.64.$$

Da das Salz  $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  in Wasser schwer löslich ist, ist dieser Versuch nicht angenehm durchzuführen. Beim Verdunsten der Lösung erhält man die hexagonalen, farblosen Krystalle der Verbindung  $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 26\text{H}_2\text{O}$ , sowie die gelben, rhomboedrischen Krystalle der Verbindung  $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 25\text{H}_2\text{O}$ , und da das Verhältnis von  $\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$  in der Lösung wie 1 : 1 : 18 gefunden wurde, mußte auch freie Säure  $\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3$  in der Mutterlauge verblieben sein. Jedenfalls geht aus diesem Versuche hervor, daß es gelingt, die Verbindung  $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  vollständig durch Kochen mit Molybdänsäure in die übrigen Verbindungen überzuführen. —

Das Ergebnis dieser Versuche legte die Frage nahe, ob, ebenso wie die Endprodukte des Kochens von  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  mit Molybdänsäure aus Zwischenprodukten entstehen, die bei weiterem Kochen zersetzt werden, nicht auch der Körper  $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , der durch Einwirkung von 6 Molekülen  $\text{MoO}_3$  auf 1 Molekül  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$  ohne Nebenprodukte entsteht, sich von Verbindungen ableitet, die in ihrer Zusammensetzung zwischen  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$  und  $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  liegen?

Zur Beantwortung derselben mußten systematisch Kochversuche mit wechselnden Mengen Molybdänsäure angestellt werden:

#### IV. $\text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$ .

Als gemäß diesem Molekularverhältnis 14.7 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  mit 5.88 g  $\text{MoO}_3$  gekocht wurden, wurde letztere in starker Verdünnung bis auf eine minimale, stets durchs Filter gehende Trübung glatt aufgelöst. Beim Erkalten der Lösung schied sich plötzlich eine reichliche Menge eines weißen, käsigen Körpers aus, der abgesogen und auf Thon an der Luft getrocknet wurde, was unter Bildung von Sprüngen sehr rasch vor sich ging.

Es ergaben:

0.5137 g Substanz	0.1709 g Pt	= 16.03% $\text{K}_2\text{O}$ ,
0.3206 g "	0.0639 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 14.78% $\text{As}_2\text{O}_5$ ,
0.2379 g "	0.0386 g Glühverlust	= 16.22% $\text{H}_2\text{O}$ ,
	Differenz als $\text{MoO}_3$	= 52.97% $\text{MoO}_3$ .
<hr/>		
100.00		

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.170 : 0.064 : 0.360 : 0.901 = 2.65 : 1 : 5.62 : 13.13.$$



Aus der eingedampften Mutterlauge schied sich ein äußerlich ähnliches Produkt aus, welches nach gleicher Behandlung ergab:

In 0.2252 g Substanz	0.0831 g Pt	= 17.78% $K_2O$ ,
" 0.2726 g	" 0.0817 g $Mg_2As_2O_7$	= 22.23% $As_2O_5$ ,
" 0.4979 g	" 0.0485 g Glühverlust	= 9.74% $H_2O$ ,
	Differenz als $MoO_3$	= 50.25% $MoO_3$ .
		100.00

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.189 : 0.096 : 0.349 : 0.541 = 1.97 : 1 : 3.635 : 5.53$$

Der geringe Rest der Mutterlauge gab mit Alkohol einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der nur wenig Molybdänsäure enthielt:

0.1705 g Substanz	ergaben 0.0914 g Pt	= 25.83% $K_2O$
0.4501 g	" 0.3622 g $Mg_2As_2O_7$	= 59.70% $As_2O_5$
0.2603 g	" 0.0281 g Glühverlust	= 10.79% $H_2O$
	Differenz als $MoO_3$	= 3.68% $MoO_3$
		100.00.

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.2748 : 0.2595 : 0.0255 : 0.5994 = 10.77 : 10.17 : 1 : 23.50 \\ = 1.05 : 1 : 0.098 : 2.31.^1$$

Das alkoholische, molybdänsäurefreie Filtrat, schliesslich über konzentrierter Schwefelsäure verdunstet, ergab eine sirupöse Flüssigkeit, die nicht krystallisieren wollte. Mit Wasser aufgenommen und auf 200ccm verdünnt, ergaben:

25 ccm	0.0314 g Pt	= 0.0151 g $K_2O$ ,
25 ccm	0.2290 g $Mg_2As_2O_7$	= 0.1699 g $As_2O_5$ .

Es verhalten sich:  $K_2O : As_2O_5 = 0.00016 : 0.00073 = 1 : 4.56$ .

Es entstehen also in diesem Falle weisse, amorphe, bis dahin unbekannte Produkte von wechselnder Zusammensetzung, deren Natur später erörtert werden soll; es zeigt ferner die Analyse der alkoholischen Fällung und der sirupösen Mutterlauge, dass neben unangegriffenem, arsensaurem Kali freie Arsensäure in derselben vorhanden ist, somit bei der Einwirkung von 1 Molekül  $MoO_3$  auf 2 Moleküle  $KH_2AsO_4$  nicht alles arsensaure Kali mit Molybdänsäure in Wechselwirkung tritt, und bei dieser Arsensäure frei gemacht wird.

<sup>1</sup> Also ein Verhältnis, das mit der Zusammensetzung des Monokaliumarsenats gut übereinstimmt.

# V. Einwirkung von 2 Molekülen $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ auf 2 Moleküle $\text{MoO}_3$ .

## A. 14.9 g $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ und 11.7 g $\text{MoO}_3$ .

Die in diesem Falle angewendete Lösung des Kalisalzes war etwas konzentrierter wie bei dem vorigen. Unter leichter Lösung der Molybdänsäure entstand eine starke, weifse, amorphe Trübung beim Erkalten, die sich nach 24 Stunden absetzte und nach dreimaligem Dekantieren mit kaltem Wasser auf Thon getrocknet wurde.

### Analysenergebnisse:

0.1954 g Substanz	ergaben	0.0611 g Pt	= 15.07 % $\text{K}_2\text{O}$ ,
0.2499 g	"	0.0230 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 6.89 % $\text{As}_2\text{O}_5$ ,
0.3092 g	"	0.0139 g Glühverlust	= 4.49 % $\text{H}_2\text{O}$ ,
		Differenz als $\text{MoO}_3$	= 73.55 % $\text{MoO}_3$
<hr/>			
100.00.			

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1603 : 0.299 : 0.5107 : 0.2494$$

$$= 5.361 : 1 : 17.08 : 8.34.$$

Das Filtrat ergab nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade nochmals eine weifse Abscheidung, die nach dem Absaugen auf Thon getrocknet wurde.

### Die Analyse ergab:

				Im Mittel
In 0.3666 g Subst.	0.1150 g Pt	= 15.12 % $\text{K}_2\text{O}$	}	= 14.97 % $\text{K}_2\text{O}$ ,
" 0.4280 g	" 0.1313 g Pt	= 14.82 % $\text{K}_2\text{O}$		
" 0.3853 g	" 0.0912 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 17.56 % $\text{As}_2\text{O}_5$	}	= 17.64 % $\text{As}_2\text{O}_5$ ,
" 0.2312 g	" 0.0552 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 17.71 % $\text{As}_2\text{O}_5$		
" 0.5252 g	" 0.0706 g Glühverlust	= 13.44 % $\text{H}_2\text{O}$	}	= 13.78 % $\text{H}_2\text{O}$ ,
" 0.5028 g	" 0.0710 g Glühverlust	= 14.12 % $\text{H}_2\text{O}$		
		Differenz als $\text{MoO}_3$		= 53.61 % $\text{MoO}_3$
<hr/>				100.00.

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1592 : 0.0767 : 0.3722 : 0.7655$$

$$= 2.075 : 1 : 4.83 : 9.98.$$

Das Filtrat konnte nun ohne weitere Ausscheidung amorpher Massen konzentriert werden. Als es fast bis zur Sirupkonsistenz eingedampft war, schieden sich neben konzentrierter Schwefelsäure in Halbkugeln von 6 mm Durchmesser gruppierte, an der Haftfläche seidenglänzende Nadeln aus, die schon äußerlich homogen aussahen. Da dieselben sehr viel Mutterlauge einschlossen, wurden sie fein zerrieben, die Lauge aus dem erhaltenen Brei möglichst abgesaugt und der Rückstand auf Papier getrocknet.



				Im Mittel
0.4328 g	ergaben	0.1138 g Pt	= 12.67 % $K_2O$	} = 12.47 % $K_2O$ ,
0.5903 g	"	0.1500 g Pt	= 12.26 % $K_2O$	
0.3673 g	"	0.1642 g $Mg_2As_2O_7$	= 33.17 % $As_2O_5$	} = 32.79 % $As_2O_5$ ,
0.7819 g	"	0.3418 g $Mg_2As_2O_7$	= 32.41 % $As_2O_5$	
0.5038 g	"	0.0587 g Glühverlust	= 11.65 % $H_2O$	} = 11.66 % $H_2O$ ,
0.5089 g	"	0.0594 g Glühverlust	= 11.67 % $H_2O$	
			Differenz als $MoO_3$	= 43.08 % $MoO_3$ ,
				100.00.

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.1316 : 0.1425 : 0.2991 : 0.6477$$

$$= 1 : 1.083 : 2.27 : 4.92.$$

Der Rest der Mutterlauge enthielt nur noch wenig Molybdän-säure. Aus der sirupdicken Lösung schieden sich noch einzelne, büschelförmig gruppierte Nadeln aus. Die davon abgegossene Lösung erwies sich molybdänfrei; sie wurde zur Bestimmung des Verhältnisses der in ihr enthaltenen Komponenten mit Wasser aufgenommen und auf 100 ccm verdünnt.

Es ergaben:

$$25 \text{ ccm } 0.1810 \text{ g Pt} = 0.0872 \text{ g } K_2O,$$

$$25 \text{ ccm } 0.5793 \text{ g } Mg_2As_2O_7 = 0.4298 \text{ g } As_2O_5.$$

$$\text{Es verhält sich also: } K_2O : As_2O_5 = 0.00092 : 0.00186 = 1 : 2.02.$$

B. 50.0 g  $KH_2AsO_4$  und 39.8 g  $MoO_3$ .

Die beim Kochen nur wenig getrübbte Lösung schied beim Erkalten voluminöse, weisse, käsige Massen aus, die abgesogen und auf Thon getrocknet wurden.

Die Analyse ergab:

$$\text{In } 0.4015 \text{ g Substanz } 0.1154 \text{ g Pt} = 13.85 \% K_2O,$$

$$\text{in } 0.2770 \text{ g } " 0.0305 \text{ g } Mg_2As_2O_7 = 8.16 \% As_2O_5,$$

$$" 0.4789 \text{ g } " 0.0715 \text{ g Glühverlust} = 14.93 \% H_2O,$$

$$\text{Differenz als } MoO_3 = 63.06 \% MoO_3,$$

$$100.00.$$

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.1473 : 0.0354 : 0.4379 : 0.8295$$

$$= 4.16 : 1 : 12.37 : 23.43.$$

Die Mutterlauge ergab beim Eindampfen nochmals eine grössere Menge des weissen Körpers, der, wie beschrieben, behandelt wurde.

Analysenergebnisse;

$$0.6953 \text{ g Substanz ergaben } 0.2187 \text{ g Pt} = 15.16 \% K_2O,$$

$$0.3220 \text{ g } " 0.0853 \text{ g } Mg_2As_2O_7 = 19.65 \% As_2O_5,$$

$$0.5406 \text{ g } " 0.0647 \text{ g Glühverlust} = 11.96 \% H_2O,$$

$$\text{Differenz als } MoO_3 = 53.23 \% MoO_3,$$

$$100.00.$$

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.1612 : 0.0854 : 0.3696 : 0.6644$$

$$= 1.887 : 1 : 4.327 : 7.779.$$

Die nun verbleibende Mutterlauge ergab nach genügender Konzentration neben den oben beschriebenen kugelförmigen Gebilden auch wenige, isoliert ausgebildete Nadeln derselben Verbindung, die zusammen umkrystallisiert werden, wobei sich zuerst eine geringe, weisse Trübung absetzte, hierauf die in kleinen Halbkugeln angeordneten Krystalle sich ausschieden, die zerrieben, abgesaugt und getrocknet wurden.

0.2835 g Substanz	ergaben	0.0724 g Pt	= 12.30 % $K_2O$ ,
0.3893 g	"	0.1650 g $Mg_2As_2O_7$	= 31.44 % $As_2O_5$ ,
0.4782 g	"	0.0590 g Glühverlust	= 12.34 % $H_2O$ ,
		Differenz als $MoO_3$	= 43.92 % $MoO_3$
<hr/>			
100.00.			

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.1308 : 0.1371 : 0.3050 : 0.6855$$

$$= 1 : 1.048 : 2.33 : 5.24.$$

Der Rest der Lösung ergab einzelne Nadeln in nicht erstarrender, sirupöser Flüssigkeit. Die Mutterlauge selbst schied ebenfalls einzelne, büschelförmig gruppierte Nadeln aus, die von der anhaftenden Mutterlauge durch Abpressen befreit und analysiert wurden.

Die Analyse ergab:

In 0.5507 g Substanz	0.1440 g Pt	= 12.60 % $K_2O$
in 0.4646 g	0.2011 g $Mg_2As_2O_7$	= 32.11 % $As_2O_5$
" 0.4620 g	0.0604 g Glühverlust	= 42.22 % $MoO_3$
<hr/>		
100.00.		

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.1341 : 0.1396 : 0.2936 : 0.7261$$

$$= 1 : 1.041 : 2.18 : 5.41.$$

Schliesslich erstarrte die Mutterlauge nach längerem Stehen neben konzentrierter Schwefelsäure zu einer strahligen, eisblumenartigen Masse, die nur wenig Molybdänsäure enthielt, stark sauer reagierte und sehr hygroskopisch war. Beim Stehen an der Luft witterten blumenkohlartige, weisse Gebilde aus. —

#### C. 90g $KH_2AsO_4$ und 72g $MoO_3$ .

Die Molybdänsäure löste sich wieder bis auf einen geringen Rückstand, der abfiltriert wurde, glatt auf. Die Lösung wurde langsam eingedampft, und dadurch wurden vier grössere Fraktionen des weissen Pulvers erhalten.



Analysenergebnisse:

Fraktion	An- gewendete Substanz	Erhalten	%	Molekular- verhältnis
I.	0.6109 g	0.1465 g Pt	11.55 K <sub>2</sub> O	0.1228 1.811
	0.5782 g	0.1225 g Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	15.71 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0683 1
	0.6120 g	0.1140 g Glühverlust	18.62 H <sub>2</sub> O	1.0344 15.14
		Differenz als MoO <sub>3</sub>	54.12 MoO <sub>3</sub>	0.3758 5.505
II.	0.6043 g	0.1837 g Pt	14.69 K <sub>2</sub> O	0.1562 2.33
	0.7684 g	0.1596 g Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	15.41 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0670 1
	0.6754 g	0.1404 g Glühverlust	20.79 H <sub>2</sub> O	0.1550 17.23
		Differenz als MoO <sub>3</sub>	49.11 MoO <sub>3</sub>	0.3410 5.09
III.	0.7391 g	0.1869 g Pt	12.18 K <sub>2</sub> O	0.1296 1.95
	0.8337 g	0.1719 g Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	15.29 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0665 1
	0.5967 g	0.1522 g Glühverlust	25.50 H <sub>2</sub> O	1.4166 21.30
		Differenz als MoO <sub>3</sub>	47.02 MoO <sub>3</sub>	0.3265 5.09
IV.	0.6012 g	0.1694 g Pt	13.58 K <sub>2</sub> O	0.1444 2.01
	0.0500 g	0.2338 g Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	16.51 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0718 1
	0.1936 g	0.0408 g Glühverlust	21.07 H <sub>2</sub> O	1.1705 16.30
		Differenz als MoO <sub>3</sub>	48.84 MoO <sub>3</sub>	0.3392 4.676

Nach dem Ausfallen des weissen Produktes bildeten sich wieder die kugelförmig gruppierten Nadeln, die zur Analyse nach Möglichkeit durch Zentrifugieren von der anhaftenden Mutterlauge befreit und zwischen Fließpapier getrocknet wurden.

0.5407 g Subst.	ergaben 0.1435 g Pt	= 12.79% K <sub>2</sub> O	} = 12.83% K <sub>2</sub> O,
0.6094 g "	" 0.1626 g Pt	= 12.86% K <sub>2</sub> O	
1.1889 g "	" 0.5316 g Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	= 33.17% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	} = 32.90% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,
0.6692 g "	" 0.2944 g Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	= 32.64% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
0.5706 g "	" 0.0668 g Glühverlust	= 11.70% H <sub>2</sub> O,	
		Differenz als MoO <sub>3</sub> = 42.57% MoO <sub>3</sub>	
		100.00	

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1365 : 0.1430 : 0.2886 : 0.6500 \\ = 1 : 1.047 : 2.11 : 4.76.$$

Hierauf krystallisierten wieder die einzelnen, büschelförmig gruppierten Nadeln, deren Analyse ergab

In 0.3333 g Substanz	0.0879 g Pt	= 12.71% K <sub>2</sub> O,
in 0.5063 g "	0.2242 g Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	= 32.87% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,
" 0.8886 g "	0.1043 g Glühverlust	= 11.74% H <sub>2</sub> O,
		Differenz als Mo <sub>3</sub> = 42.68% MoO <sub>3</sub> 100.00.

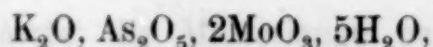
Die Mutterlauge zeigte nach längerem Stehen im Vacuum-exsiccator in zäher Flüssigkeit wieder die der freien Arsensäure

eigenen, eisblumenartigen Gebilde, welche nur noch ganz geringe Mengen Molybdänsäure enthielten.

Bei der Einwirkung von 2 Molekülen  $\text{MoO}_3$  auf 2 Moleküle  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  verläuft also der Prozess anders wie bei der Einwirkung von 1 Molekül  $\text{MoO}_3$  auf 2 Moleküle  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ . Zwar treten hier ebenfalls die weissen, amorphen Produkte von stets wechselnder Zusammensetzung auf, daneben zeigt sich auch unangegriffenes arsensaures Kali und gebildete freie Arsensäure (s. Versuch A.), aber ausserdem entsteht eine neue, bis jetzt gänzlich unbekannte Verbindung, deren Analyse die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate ergab:

Produkt erhalten aus	Versuch No.	Prozentische Zusammensetzung				Molekularverhältnis			
		$\text{K}_2\text{O}$	$\text{As}_2\text{O}_5$	$\text{MoO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{As}_2\text{O}_5$	$\text{MoO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
$2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3$ 14.7 g + 11.7 g } Kugeln	VA	12.47	32.79	43.08	11.66	1	1.083	2.27	4.92
$2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3$ 50 g + 39.8 g } Kugeln	VB	12.30	31.44	43.92	12.34	1	1.048	2.331	5.24
$2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3$ 50 g + 39.8 g } einz. Nadeln	VB	12.60	32.11	42.22	13.07	1	1.041	2.18	5.41
$2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3$ 90 g + 72 g } Kugeln	VC	12.83	32.90	42.57	11.70	1	1.047	2.11	4.76
$2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3$ 90 g + 72 g } einz. Nadeln	VC	12.71	32.87	42.68	11.74	1	1.057	2.193	4.82

Wie ersichtlich, entspricht das Molekularverhältnis fast genau der Formel:



welche verlangt 13.39%  $\text{K}_2\text{O}$ , 32.76%  $\text{As}_2\text{O}_5$ , 41.03%  $\text{MoO}_3$ , 12.82%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Es ist natürlich, dass die erhaltenen Werte nicht besser mit den berechneten übereinstimmen, da es schwer gelingt, die letzten Reste der anhaftenden Mutterlauge zu entfernen, wodurch der Kaligehalt etwas niedriger, der aus der Differenz bestimmte Molybdänsäuregehalt aber zu hoch ausfällt. —

#### VI. $2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 3\text{MoO}_3$ .

Es wurden angewandt 18 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  und 21.6 g  $\text{MoO}_3$ . Nach



kurzem Kochen löste sich die Molybdänsäure bis auf einen geringen Bodensatz, der abfiltriert wurde.

Die Lösung ergab nach genügendem Konzentrieren wieder das voluminöse weisse Produkt.

0.3776 g	Substanz	ergaben	0.0888 g Pt	= 11.33 % $K_2O$ ,
0.4892 g	"	"	0.1156 g $Mg_2As_2O_7$	= 17.53 % $As_2O_5$ ,
0.4521 g	"	"	0.1182 g Glühverlust	= 26.14 % $H_2O$ ,
			Differenz als $MoO_3$	= 45.00 % $MoO_3$
				100.00.

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.1205 : 0.0760 : 0.3125 : 1.4522 = 1.585 : 1 : 4.11 : 19.10.$$

Das Filtrat schied nach längerem Stehen neben Schwefelsäure nochmals wenig weisses Pulver aus, sodann wiederholt Gemenge von amorphem Pulver mit vereinzelt Nadeln und schliesslich Anschüsse, welche ebenfalls augenscheinlich Gemenge verschiedener Krystalle waren, aus denen sich jedoch durch Umkrystallisieren keine homogenen Verbindungen isolieren liessen. Nur soviel liess sich mit Sicherheit durch den mikroskopischen Befund erkennen, dass die Bildung der Hexaverbindung  $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$  auftrat. Eine sirupöse Mutterlauge bildete sich hierbei nicht mehr. —

#### VII. $2KH_2AsO_4 + 4MoO_3$ .

Es kamen zur Anwendung 18 g  $KH_2AsO_4$  und 28.8 g  $MoO_3$ . Beim Kochen trat langsam Lösung ein, hierauf nach dem Eindampfen wieder die weisse Fällung, die, wie üblich, behandelt wurde.

0.8757 g	Substanz	ergaben	0.2738 g Pt	= 15.07 % $K_2O$ ,
0.5255 g	"	"	0.0580 g $Mg_2As_2O_7$	= 8.18 % $As_2O_5$ ,
0.5792 g	"	"	0.0212 g Glühverlust	= 3.66 % $H_2O$ ,
			Differenz als $MoO_3$	= 73.09 % $MoO_3$
				100.00.

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.1603 : 0.0355 : 0.5075 : 0.2033 = 4.515 : 1 : 14.29 : 5.72.$$

Hierauf schieden sich aus der Mutterlauge Gemenge aus, die aus dem weissen Pulver und dem Hexasalz bestanden, worauf neben letzterem vereinzelt Nadeln auftraten. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde zunächst das Hexasalz, rein erhalten, sodann beim Verdunsten neben Schwefelsäure die kugelförmig gruppierten Nadeln und schliesslich homogene einzelne Nadeln. Eine sirupöse Mutterlauge hinterblieb hier ebenfalls nicht. Hier bildeten sich weit grössere Mengen des Hexasalzes, als bei VI. —

Ein Versuch mit 5 Molekülen  $MoO_3$  wurde nicht angestellt. —

Während also, wie sich aus Versuch II. ergibt, bei der Einwirkung von 6 Molekülen  $\text{MoO}_3$  auf 1 Molekül  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  die glatte Bildung der Hexaverbindung eintrat, geht aus den obigen Versuchen hervor, daß je nach der Menge der auf 1 Molekül  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  angewendeten Molybdänsäure die folgenden Produkte entstehen:

- Aus  $2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + \text{MoO}_3$ : 1) weißes Pulver, 2)  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 3)  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .  
 „  $2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3$ : 1) „ „ 2)  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 3)  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 4)  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .  
 „  $2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 3\text{MoO}_3$ : 1) weißes Pulver, 2)  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 3)  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .  
 „  $2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 4\text{MoO}_3$ : 1) weißes Pulver, 2)  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 3)  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

#### Natur der weißen Produkte:

Die Analysen der erhaltenen weißen Produkte zeigen deutlich, daß man es hier nicht mit einer einheitlichen Verbindung, bezw. ein und demselben Körper zu thun hat. Die folgende Tabelle läßt dies vorteilhaft erkennen:

Salz erhalten aus	Versuch No.	Prozentische Zusammensetzung				Molekularverhältnis				
		K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
2KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> 14.7 g + 5.88 g	I	IV	16.03	14.78	52.97	16.22	2.65	1	5.62	13.13
	II	IV	17.78	22.23	50.25	9.74	1.969	1	3.63	5.53
2KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 2MoO <sub>3</sub> 14.7 g + 11.7 g	I	VA	15.07	6.89	73.55	4.49	5.36	1	17.08	8.34
	II	VA	14.97	17.64	53.61	13.78	2.075	1	4.85	9.98
2KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 2MoO <sub>3</sub> 50 g + 39.8 g	I	VB	13.85	8.16	63.06	14.93	4.16	1	12.37	23.43
	II	VB	15.16	19.65	53.23	11.96	1.88	1	4.32	7.78
2KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 2MoO <sub>3</sub> 90 g + 72 g	I	VC	11.50	15.71	54.12	18.62	1.81	1	5.50	15.14
	II	VC	14.69	15.41	49.11	20.79	2.33	1	5.09	17.23
	III	VC	12.19	15.29	47.02	25.52	1.95	1	4.90	21.30
	IV	VC	13.58	16.51	48.84	21.07	2.01	1	4.67	16.30
2KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 3MoO <sub>3</sub> 18 g + 21.6 g	VI	VI	11.33	17.53	45.00	26.14	1.58	1	4.11	19.10
2KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 4MoO <sub>3</sub> 18 g + 28.8 g										



Es wurde daher zunächst versucht, die weisse Masse systematisch mit heissem Wasser zu behandeln, wobei die aus VB erhaltene zweite Fällung gewählt und nach folgendem Schema gearbeitet wurde:

Zweiter Anschufs von VB,  
mit heissem Wasser behandelt, ergibt:

Nicht löslichen Rückstand <i>d</i> .	Eine Lösung, die beim Verdampfen ergibt
	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;">                     Eine weisse Masse <i>a</i>; wurde nochmals mit heissem Wasser behandelt und ergibt:                 </div> <div style="width: 45%;">                     Bei weiterem Eindampfen eine weisse Masse <i>c</i>.                 </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">                     ↓                      Eine Lösung, aus der <i>b</i> ausfällt.                 </div>

Die bei der Analyse dieser Verbindungen erhaltenen Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:<sup>1</sup>

	Prozentische Zusammensetzung				Molekularverhältnis			
	K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Ausgangsprodukt VB <sub>2</sub>	15.16	19.65	53.23	11.96	1.88	1	4.32	7.78
Rückstand beim Lösen: <i>d</i>	15.20	7.24	73.77	3.79	5.13	1	16.26	6.68
Aus d. Lösung geschieden: <i>a</i>	12.44	10.48	41.42	35.66	2.91	1	6.10	43.54
und <i>c</i> . . . . .	16.44	16.03	57.85	9.68	2.51	1	5.73	7.43
Als <i>a</i> umkrystallisiert wird, entsteht: <i>b</i> . . .	16.47	16.57	51.01	2.43	2.43	1	4.92	12.30

Aus einem Produkt, welches annähernd die Zusammensetzung 2K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4MoO<sub>3</sub> hat, werden also durch Auslaugen mit Wasser unter Zurücklassung eines unlöslichen Rückstandes von der Zusammensetzung 5K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 16MoO<sub>3</sub>, wieder Produkte mit wechselnder Zusammensetzung erhalten.

Eine Vergleichung der verschiedenen erhaltenen Produkte wird erleichtert, wenn die Analysenresultate auf wasserfreie Substanz umgerechnet werden.

<sup>1</sup> Belege s. b. MACH, *Dissertation*, Berlin 1892.

Hierbei ergaben sich folgende Werte:

Salz erhalten aus:	Versuch No	Anschufs	Prozentische Zusammen- setzung			Molekularverhältnis				
			K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MoO
2KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> 14.7 g + 5.88 g	IV 1		19.13	17.64	63.22	2.78	1	5.72	1	2.06
	IV 2		19.69	24.63	55.67	1.95	1	3.61	1	1.85
2KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 2MoO <sub>3</sub> 14.7 g + 11.7 g	VA 1		15.78	7.21	77.01	5.33	1	17.08	1	3.21
	VA 2		17.36	20.46	62.18	2.077	1	4.86	1	2.35
2KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 2MoO <sub>3</sub> 50 g + 72 g	VB 1		16.28	9.59	74.13	4.15	1	12.34	1	2.99
	VB 2		17.22	22.32	60.46	1.88	1	4.32	1	2.29
2HK <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 2MoO <sub>3</sub> 90 g + 72 g	VC 1		14.13	19.30	66.57	1.79	1	5.51	1	3.08
	VC 2		18.55	19.45	62.00	2.33	1	5.09	1	2.18
	VC 3		16.37	20.51	63.12	1.95	1	4.91	1	2.52
	VC 4		17.21	20.92	61.87	2.01	1	4.72	1	2.35
2KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 3MoO <sub>3</sub> 18 g + 21.6 g	VI 1		15.34	23.73	60.93	1.58	1	4.10	1	2.66
2KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + 4MoO <sub>3</sub> 18 g + 28.8	VII 1		15.64	8.49	75.87	4.51	1	14.28	1	3.39
Zweiter Anschufs von Versuch IVB, mit heißem Wasser behandelt (siehe Schema Seite 343), ergibt	VB 2 a		19.33	16.29	64.38	2.90	1	6.31	1	2.18
	VB 2 b		19.59	19.71	60.70	2.43	1	4.91	1	2.02
	VB 2 c		18.21	17.75	64.04	2.51	1	5.77	1	2.30
	VB 2 d		15.80	7.52	76.68	5.15	1	16.3	1	3.11

Wie aus der letzten Kolumne ersichtlich, stehen K<sub>2</sub>O und MoO<sub>3</sub> in sehr ungleichem Verhältnis zu einander. Immerhin könnte man folgende Hauptgruppen daraus ableiten:

Es verhalten sich annähernd:

$$\begin{aligned}
 & \text{K}_2\text{O} : \text{MoO}_3 = 1 : 2 \text{ in } \left\{ \begin{array}{l} \text{IV 1} \text{ nämlich wie } 1 : 2.06 \\ \text{IV 2} \text{ " " } 1 : 1.85 \\ \text{VC 2} \text{ " " } 1 : 2.18 \\ \text{VB 2 a} \text{ " " } 1 : 2.18 \\ \text{VB 2 b} \text{ " " } 1 : 2.02 \end{array} \right. \\
 & \text{K}_2\text{O} : \text{MoO}_3 = 1 : 3 \text{ in } \left\{ \begin{array}{l} \text{VA 1} \text{ nämlich wie } 1 : 3.21 \\ \text{VB 1} \text{ " " } 1 : 2.99 \\ \text{VB 2 d} \text{ " " } 1 : 3.11 \\ \text{VII 1} \text{ " " } 1 : 3.38 \\ \text{VC 1} \text{ " " } 1 : 3.08 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$



$$K_2O : MoO_3 = 2 : 5 \text{ in } \begin{cases} VA 2 & \text{nämlich wie } 1 : 2.35 \\ VB 2 & \text{'' '' } 1 : 2.29 \\ VC 3 & \text{'' '' } 1 : 2.52 \\ VC 4 & \text{'' '' } 1 : 2.35 \\ VI 1 & \text{'' '' } 1 : 2.66 \\ VB 2 c & \text{'' '' } 1 : 2.36 \end{cases}$$

Aber in jeder Klasse stehen, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt,  $K_2O$  und  $As_2O_5$  nicht in ein und demselben Verhältnis, und es ist somit mit einer Einteilung nach dem Verhältnis  $K_2O$  zu  $MoO_3$  für die Klassifikation der erhaltenen Körper nichts gewonnen.

Aus der ganzen Zahl der Verbindungen lassen sich jedoch die folgenden herausgreifen, die, wenigstens annähernd, auf eine einfache Formel stimmen:

Berechnet:			Gefunden in:		
			VC 3	VA 2	VC 4
$2K_2O$	188	16.52	16.37	17.36	17.21 %
$As_2O_5$	230	20.21	20.51	20.46	20.92 "
$5MoO_3$	720	63.27	63.12	62.18	61.87 "
	1138	100.00	100.00	100.00	100.00 %

Berechnet:			Gefunden in:	
			VB 2 a	IV 1
$3K_2O$	282	20.49	19.33	19.13 %
$As_2O_5$	230	16.72	16.29	17.64 "
$6MoO_3$	864	62.79	64.38	63.22 "
	1376	100.00	100.00	99.99 %

Berechnet:			Gefunden in:	
			VB 2 b	VC 2
$5K_2O$	470	19.83	19.59	18.55 %
$2As_2O_5$	460	19.41	19.71	19.45 "
$10MoO_3$	1440	60.76	60.70	62.00 "
	2370	100.00	100.00	100.00 %

Berechnet:			Gefunden in:			
			VA 1	VB 2 d	VII 1	VB 1
$5K_2O$	470	15.64	15.78	15.80	15.64	16.28 %
$As_2O_5$	230	7.66	7.21	7.52	8.49	9.59 "
$16MoO_3$	2304	76.69	77.01	76.68	75.87	74.13 "
	3004	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00 %

Berechnet:			Gefunden in:	
			IV 2	V B 2
2K <sub>2</sub> O	188	18.91	16.69	17.22 %
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	230	23.14	24.63	22.32 „
4MoO <sub>3</sub>	576	57.95	55.67	60.46 „
	994	100.00	99.99	100.00 %. <sup>1</sup>

Wie aus dem Umkrystallisationsversuch hervorgeht, sind diese weissen Körper leicht durch Wasser zersetzbar: Unter Berücksichtigung dieser Thatsache und des Umstandes, dafs bei der wenig verschiedenen Löslichkeit derselben auch Gemenge vorgelegen haben können, lassen sich die Versuchsergebnisse nun, wie folgt, darstellen:

Ver- such	E s e n t -		
	aus	1	2
IV	K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + MoO <sub>3</sub>	3K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 6MoO <sub>3</sub>	2K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 4MoO <sub>3</sub>
VA	K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2MoO <sub>3</sub>	5K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 16MoO <sub>3</sub>	2K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 5MoO <sub>3</sub>
VB	K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2MoO <sub>3</sub>	5K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 16MoO <sub>3</sub>	2K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 4MoO <sub>3</sub>
VC	K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2MoO <sub>3</sub>	1.79K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 5.51MoO <sub>3</sub> <sup>1</sup>	5K <sub>2</sub> O, 2As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 10MoO <sub>3</sub>
VI	K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 3MoO <sub>3</sub>	1.58K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 4.10MoO <sub>3</sub> <sup>1</sup>	K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2MoO <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> O
VII	K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 4MoO <sub>3</sub>	5K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 16MoO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2MoO <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> O

<sup>1</sup> Für die meisten der durch diese Formeln ausgedrückten Verbindungen finden sich in der That bereits Analoga vor:

Der Verbindung 2K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5MoO<sub>3</sub> entspricht ein bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf Phosphate entstehender, später zu beschreibender krystallisierter Körper.

Der Körper 3K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 6MoO<sub>3</sub> ist von PUFÄHL (l. c.) beschrieben und durch Eintragen von Kaliumkarbonat in die Lösung der farblosen Arsenmolybdänsäure erhalten.

Die Verbindung 5K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10MoO<sub>3</sub> entspricht einer von GIBBS erhaltenen Verbindung, die als weisse, krystallinische Ausscheidung entsteht, wenn Ammoniumphosphat in heissem Wasser gelöst und Molybdänsäure in kleinen Portionen hinzugefügt, also ganz so verfahren wird, wie oben für das Kalisalz beschrieben.

Auch für den Körper 5K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 16MoO<sub>3</sub> ist ein Analogon vorhanden, nämlich wieder die entsprechende Ammoniumverbindung, die nach GIBBS durch Vermischen von Lösungen von Ammoniummolybdat und Ammoniumarsenat entsteht und später besprochen werden wird.

Als neue Verbindung ohne Analogen dürfte nur der Körper 2K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4MoO<sub>3</sub> zu betrachten sein. Eine entsprechende Phosphorverbindung wird später beschrieben werden.



Ebenso wie bei der Absättigung von  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  durch  $\text{MoO}_3$  die erhaltenen Endprodukte der weitergehenden Einwirkung der  $\text{MoO}_3$  auf den Körper  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3$  ihre Entstehung verdanken, bildet sich der letztere selbst nicht unmittelbar aus dem Arsenat und der Säure. Als Zwischenprodukte, die bei der Einwirkung der Molybdänsäure auf arsensaures Kali sich bilden, wenn weniger als 6 Moleküle  $\text{MoO}_3$  auf 2 Moleküle  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  einwirken, entstehen vielmehr weisse Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung, der Körper  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  und freie Arsensäure. —

Es blieb somit jetzt zu untersuchen, wie Molybdänsäure auf diese Zwischenprodukte selbst einwirkt:

stehen

3	4	5	6
$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	$\text{H}_3\text{AsO}_4$		
$\text{K}_2\text{O}$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ , $2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	
$\text{K}_2\text{O}$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ , $2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	
$2\text{K}_2\text{O}$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ , $5\text{MoO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ , $2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	$\text{H}_3\text{AsO}_4$
$\text{K}_2\text{O}$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ , $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$			
$\text{K}_2\text{O}$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ , $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$			

#### VIII. Absättigungsversuch der weissen, amorphen Produkte mit Molybdänsäure.

Die beiden weissen, amorphen Körper, die als zweite Ausscheidungen aus IV und VA entstanden und die angenäherte Zusammensetzung  $2\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $4\text{MoO}_3$  bzw.  $2\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $5\text{MoO}_3$  besaßen, wurden mit Wasser aufgeschlämmt und mit Molybdänsäure bis zur Sättigung gekocht. Der abfiltrirte Rückstand enthielt trotz so lange fortgesetzten Dekantierens, bis in dem Waschwasser kein Arsen mehr nachzuweisen war, Arsensäure, also jedenfalls unzersetzt Produkt.

In der Lösung wurde das Verhältniß der Komponenten bestimmt:

10 ccm	ergaben	0.4500 g	Rückstand,	
10	"	0.0599 g	Pt	= 0.02887 g $\text{K}_2\text{O}$ ,
10	"	0.0470 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 0.03486 g $\text{As}_2\text{O}_5$ ,
		Differenz als	$\text{MoO}_3$	= 0.38627 g $\text{MoO}_3$
				0.45000.

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.000307 : 0.000152 : 0.002665 = 2.02 : 1 : 17.53.$$

Der eingedampfte Rest ergab das Salz  $3K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 26H_2O$ , die rhomboedrischen Krystalle der Verbindung  $K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 25H_2O$  und zum Schluss die rote Säure  $As_2O_5, 18MoO_3 + 28H_2O$ .

Es gelang also, auch diesen Körper in die früher beschriebenen Endprodukte überzuführen.

Zu demselben Ergebnis führte der

#### IX. Absättigungsversuch der kugelförmig gruppierten Nadeln mit Molybdänsäure,

wozu die aus VA und VB erhaltenen Verbindungen in Wasser gelöst und mit Molybdänsäure bis zur Sättigung behandelt wurden. Der nach langem Kochen verbleibende, anscheinend krystallinische Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat auf das Verhältnis der Komponenten untersucht.

Die Verhältnisbestimmung ergab:

In 10 ccm	0.4969 g	Rückstand,	
" 10 "	0.0325 g	Pt	= 0.01566 g $K_2O$ ,
" 10 "	0.0580 g	$Mg_2As_2O_7$	= 0.04303 g $As_2O_5$ ,
		Differenz als $MoO_3$	= 0.43821 g $MoO_3$
			<hr/> 0.49690.

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 = 0.000167 : 0.000187 : 0.003043 = 1 : 1.12 : 18.22.$$

Der abfiltrierte Rückstand wurde mit Molybdänsäure weiter gekocht. Nach achttägigem Kochen hinterblieb ein ebenfalls noch krystallinisch aussehender Rückstand. Das von demselben erhaltene Filtrat ergab kein wesentlich anderes Verhältnis:

10 ccm	ergaben	0.3635 g	Rückstand,	
10 "	"	0.0250 g	Pt	= 0.01205 g $K_2O$ ,
10 "	"	0.0445 g	$Mg_2As_2O_7$	= 0.03301 g $As_2O_5$ ,
			Differenz als $MoO_3$	= 0.32144 g $MoO_3$
				<hr/> 0.36650.

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 = 0.000128 : 0.000143 : 0.002232 = 1 : 1.11 : 17.43.$$

Aus der eingeeengten Mutterlauge krystallisierten wieder die quarzähnlichen Gebilde des Salzes  $3K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 26H_2O$ , die rhomboedrischen Krystalle des Salzes  $K_2O$

<sup>1</sup> Diese Produkte passen zu keiner der angegebenen Formeln und sind jedenfalls durch weitergehende Einwirkung des Wassers entstandene Zersetzungsprodukte.



$\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$ , und es hinterblieb rote Säure  $\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$ .

Auch hier zeigten sich also dieselben Produkte wie bei den übrigen Absättigungsversuchen. —

## X. Einwirkung von Molybdänsäure auf Arsensäure.

Wie in der Einleitung angegeben, will SEYBERTH bereits durch direkte Einwirkung von Arsensäure und Molybdänsäure seine Säure  $\text{As}_2\text{Mo}_7\text{O}_{29}\text{H}_6 + 11\text{H}_2\text{O}$  erhalten haben. Hieraus war schon zu entnehmen, daß die genannten Körper direkt aufeinander einwirken mußten, eine Ansicht, die noch darin ihre Stütze fand, daß FINKENER aus Phosphorsäure und Molybdänsäure die Säure  $\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3$  direkt erhalten, und daß FRIEDHEIM in Gemeinschaft mit SZAMATOLSKI, bezw. SCHMITZ-DUMONT durch direkte Einwirkung der Vanadinsäure auf Phosphorsäure, bezw. Arsensäure das Vanadiumphosphat und -arseniat hergestellt hat.

### A. Die Absättigung von Arsensäure mit Molybdänsäure

führte zu folgendem Resultat: I. Als 25 ccm einer Lösung von Arsensäure (1 ccm = 0.3919 g  $\text{As}_2\text{O}_5$ ) andauernd mit Molybdänsäure gekocht wurden, zeigte sich nach Filtration der ungelösten Molybdänsäure folgendes Verhältnis:

$$\begin{array}{l} \text{In 10 ccm 1.1562 g Rückstand,} \\ \text{„ 10 ccm 0.1867 g } \text{Mg}_2\text{As}_3\text{O}_7 = 0.13851 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_5, \\ \text{Differenz als } \text{MoO}_3 = 1.0177 \text{ g } \text{MoO}_3 \\ \hline 1.1562 \text{ g.} \end{array}$$

Es verhalten sich also:  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.000602 : 0.007067 = 1 : 11.77$ .

Die durch Reduktion schwach grün gefärbte Lösung<sup>1</sup> wurde mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und ergab bei weiterem Eindampfen quadratische Säulen, deren Analyse zu folgenden Resultaten führte:

<sup>1</sup> Trotzdem die angewandten Substanzen frei von Ammoniak waren, schied sich aus der eingeeengten Mutterlauge zunächst ein stark ammoniakhaltiges Salz in kleinen, tetraëdrischen Krystallen aus: die stark saure Lösung hatte aus der Laboratoriumsluft Ammoniak angezogen.

0.8089 g Substanz	ergaben	0.1857 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 17.03 % $\text{As}_2\text{O}_5$ ,
0.4789 g	"	0.1140 g Glühverlust	= 23.80 " $\text{H}_2\text{O}$ ,
		Differenz als $\text{MoO}_3$	= 59.17 " $\text{MoO}_3$
			100.00.

Demgemäß ist das Verhältnis:  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.0740 : 0.4109 : 1.3222$   
 $= 1 : 5.55 : 17.88$ .

Für die Formel  $\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3, 18\text{H}_2\text{O}$  berechnet ist die prozentische Zusammensetzung 16.22%  $\text{As}_2\text{O}_5$ , 60.93%  $\text{MoO}_3$ , 22.84%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Differenz gegen die gefundenen Werte ist durch die stark sirupöse, schwer zu entfernende Mutterlauge bedingt, doch unterliegt es keinem Zweifel, daß hier die farblose Arsenmolybdänsäure  $\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3, 18\text{H}_2\text{O}$  vorliegt.

Nach ihr traten die roten spiefsigen Krystalle der Säure  $\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 28\text{H}_2\text{O}$  auf. Die Analyse führte zu dem Ergebnis, daß in

0.4379 g Substanz 0.0417  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 7.06$  %  $\text{As}_2\text{O}_5$

enthalten war, während die von PUFÄHL aufgestellte Formel der roten Säure 6.89%  $\text{As}_2\text{O}_5$  verlangt.

Zum Schlufs blieb eine krystallinische, molybdänsaurereiche, braun-grüne Masse zurück, in der das Verhältnis der Säuren bestimmt wurde.

Die Masse, ungefähr 10 g, wurde mit Wasser aufgenommen und auf 200 ccm verdünnt.

Hiervon ergaben:

10 ccm 0.3982 g Rückstand,

50 ccm 0.2721 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ , in 10 ccm 0.05442 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.0404$  g  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  
Differenz als  $\text{MoO}_3 = 0.3578$  g  $\text{MoO}_3$ .

0.3982 g

Also verhält sich  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.000175 : 0.002477 = 1 : 16.14$ .

II. 12,5 ccm der Arsensäurelösung wurden ebenfalls andauernd mit Molybdänsäure gekocht. Die Lösung wurde von der rückständigen Molybdänsäure abfiltriert und in ihr das Verhältnis bestimmt:

10 ccm ergaben	1.6715 g Rückstand	} = 1.6709 g im Mittel,
10 ccm ergaben	1.6702 g Rückstand	
10 ccm ergaben	0.1917 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 0.1422 g $\text{As}_2\text{O}_5$ ,
	Differenz als $\text{MoO}_3$	= 1.5287 g $\text{MoO}_3$ .
		1.6709 g.

Hiernach verhalten sich  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.000618 : 0.010616 = 1 : 17.64$ .



Die Einwirkung war also hier weiter gegangen als bei dem obigen, das Verhältnis 1 : 12 ergebenden Versuch.

Aus der Mutterlauge krystallisierte zunächst wieder das schon beim vorigen Versuch beobachtete Ammoniaksalz aus, und dann traten neben wenigen, schwach gelblich gefärbten Krystallen der farblosen Säure  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3$ ,  $18\text{H}_2\text{O}$  hauptsächlich wieder die roten Spiefse  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$ ,  $28\text{H}_2\text{O}$  auf. —

Wie bei der Einwirkung der Molybdänsäure auf arsen-saures Kali die bisher auf ganz anderem Wege dargestellten Kalisalze erhalten wurden, kann man auch durch Absättigen von Arsensäure die bisher bekannten, freien Säuren gewinnen. Es war daher zunächst festzustellen, ob durch Einwirkung von nur 6 Molekülen Molybdänsäure auf 1 Molekül  $\text{As}_2\text{O}_5$ , ebenso wie aus 2 Molekülen  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  und 6 Molekülen  $\text{MoO}_3$  die Verbindung  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  entstand, hier die Säure  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  gebildet wird.

In der That resultierte, als in

Versuch B. die Einwirkung von 6 Molekülen  $\text{MoO}_3$  auf  
1 Molekül  $\text{As}_2\text{O}_5$

untersucht wurde, nur die farblose Säure. Es wurden angewandt 25 ccm Arsensäurelösung ( $= 9.797 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_5$ ) und  $36.8 \text{ g } \text{MoO}_3$ . Die Lösung der Molybdänsäure erfolgte sehr rasch unter Zurücklassung eines sehr geringen Rückstandes, der abfiltriert wurde.

Aus der stark eingeeengten Mutterlauge schossen bis zum Schluss nur die großen, farblosen, quadratischen Tafeln der Säure  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3$ ,  $18\text{H}_2\text{O}$  an. —

Da das Kalisalz  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , wie oben ausführlich erörtert, aus Zwischenprodukten entstanden war und vor allem die wohl charakterisierte Verbindung  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden konnte, blieb nun bei der Arsensäure zu untersuchen, ob hier, wenn weniger als 6 Moleküle  $\text{MoO}_3$  einwirken, auch intermediäre Produkte entstehen.

C. Einwirkung von 1 Molekül  $\text{As}_2\text{O}_5$  auf 2 Moleküle  $\text{MoO}_3$ .

Es wurden angewandt 50 ccm Arsensäurelösung ( $= 19.59 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_5$ ) und  $24.54 \text{ g } \text{MoO}_3$ . Die Molybdänsäure löste sich sehr schnell und vollständig auf, jedoch erstarrte die Mutterlauge, nachdem wieder die kleinen Krystalle des ammoniakhaltigen Salzes in geringer Menge aufgetreten waren, zu einer zähen, durchsichtigen, gummiartigen,

amorphen Masse, die auch nicht aus Alkohol in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Mit Äther mischte sie sich gar nicht.

Die erhaltene Masse giebt somit keinen Anhaltspunkt dafür, daß eine einheitliche Verbindung vorliegt. —

D. Einwirkung von 1 Molekül  $\text{As}_2\text{O}_5$  auf 4 Moleküle  $\text{MoO}_3$ .

Es wurden angewandt 58.6 ccm Arsensäurelösung (= 22.97 g  $\text{As}_2\text{O}_5$ ) und 57.6  $\text{MoO}_3$ :

Die Molybdänsäure löste sich bis auf einen geringen Rückstand, der abfiltriert wurde, glatt auf. In der sehr dickflüssigen Mutterlauge erschienen hierauf allem Anschein nach die quadratischen Tafeln der Säure  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Da dieselben nicht von der zähen Mutterlauge zu befreien waren, wurde letztere durch Zentrifugieren abgeschleudert und in ihr das Verhältnis der Säuren bestimmt, um eine eventuelle Veränderung desselben zu konstatieren. Die Lauge wurde auf 250 ccm verdünnt, und hiervon ergaben:

$$\begin{array}{r} 25 \text{ ccm } 0.3507 \text{ g Rückstand,} \\ 25 \text{ ccm } 0.1545 \text{ g } \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.1146 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_5, \\ \text{Differenz als } \text{MoO}_3 = 0.2361 \text{ g } \text{MoO}_3. \\ \hline 0.3507 \text{ g.} \end{array}$$

Es verhalten sich  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.000498 : 0.001639 = 1 : 3.29$ .

Das Verhältnis der Komponenten in der Mutterlauge beweist deutlich, daß vorher die Säure  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  sich ausgeschieden haben mußte (Verhältnis von  $\text{As}_2\text{O}_5$  zu  $\text{MoO}_3$  wie 1 zu 3 und vorher wie 1 zu 4), und es stimmt dieses Ergebnis vollständig mit den beim Kalisalz gemachten Erfahrungen überein, daß, sobald drei oder mehr Moleküle  $\text{MoO}_3$  auf 2 Moleküle  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , bzw. 1 Molekül  $\text{As}_2\text{O}_5$  einwirken, die Hexaverbindungen sich bilden. —

Es ist im vorgehenden in ausführlicher Weise dargelegt worden, welche Produkte bei der Einwirkung von 1 bis 6 Molekülen  $\text{MoO}_3$  auf Kaliumarsenat sich bilden, und wie diese selbst sich gegen Molybdänsäure verhalten. Es war früher gleichfalls bei Versuch I gezeigt worden, daß, wenn das Salz abgesättigt wird, die Verbindungen  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$  neben freier Säure entstehen. Es ist nunmehr das gegebene Bild zu zervollständigen und in



Versuch XI.—XV. die Einwirkung von 8, 10, 12, 14 und 16 Molekülen  $\text{MoO}_3$  auf 2 Moleküle  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  zu untersuchen.

Diese sämtlichen Versuche verliefen ganz analog.

Angewandt wurden für X 18 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  und 57.6 g  $\text{MoO}_3$ , für die übrigen 9 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  und 36 g, bzw. 43.2 g, 50.4 g und 57.6 g  $\text{MoO}_3$ .

Die Molybdänsäure löste sich stets nach anhaltendem Kochen bis auf einen geringen bleibenden Rückstand.

Beim Eindampfen der jetzt gelb gefärbten Mutterlauge schied sich zunächst immer das Salz  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  aus, dessen Mengen den wachsenden Molybdänsäuremengen proportional abnahmen. Bei X betrug die Menge des nicht mit anderen Krystallen verunreinigten, ausgewaschenen und getrockneten Salzes 38.3 g, bei XI 12.7 g, bei XII 8.6 g, bei XIII 5.2 g. Bei XIV blieb der erste Anschufs des Salzes trotz des Auswaschens intensiv gelb, was früher nicht beobachtet worden war, und zeigte auch unter dem Mikroskop deutlich gröfsere Beimengungen amorpher Teile.

Nach dem Salz  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  traten stets, zu Anfang noch vermisch mit letzterem, die farblosen, quarzähnlichen Krystalle der bereits beschriebenen Verbindung  $3\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3 + 26\text{H}_2\text{O}$  in gröfsen Mengen auf, denen in annähernd gleichen Quantitäten die ebenfalls schon früher beschriebenen, gelben rhomboëdrischen Krystalle des Salzes  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  folgten. Zum Schlufs traten dann bei allen Versuchen die dunkelroten Spiefse der Säure  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$  auf.

Die nochmals durchgeführte Analyse derselben ergab:

In 1.1236 g Substanz	0.0005 g Pt	= 0.02% $\text{K}_2\text{O}$ ,
" 0.7554 g	" 0.0723 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 7.10% $\text{As}_2\text{O}_5$ ,
" 0.5066 g	" 0.0791 g Glühverlust	= 15.61% $\text{H}_2\text{O}$ ,
	Differenz also $\text{MoO}_3$	= 77.27% $\text{MoO}_3$
		<hr/> 100.00%

Zieht man für 0.02%  $\text{K}_2\text{O}$  die der Formel  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$ ,  $25\text{H}_2\text{O}$  entsprechenden Werte ab, für  $\text{As}_2\text{O}_5$  0.005%, für  $\text{MoO}_3$  0.55%, für  $\text{H}_2\text{O}$  0.9%, so berechnet sich das Verhältnis von:

$$\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.0306 : 0.5327 : 0.8622 = 1 : 17.41 : 28.14.$$

Im vorangehenden sind die Körper, die entstehen, wenn Molybdänsäure auf Monokaliumarsenat einwirkt, erörtert worden.

Nach den in der Einleitung gegebenen Gesichtspunkten müssen bei der Behandlung von  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$  und  $\text{K}_3\text{AsO}_4$  mit Molybdänsäure

andere Verbindungen entstehen, bzw. ein anderer Verlauf der Reaktion eintreten. Eine so erschöpfende Behandlung dieses Abschnittes der Arbeit wie die des vorigen schien nicht erforderlich. Demgemäß wurde zunächst

### B. Die Einwirkung der Molybdänsäure auf $K_2HAsO_4$

untersucht, wobei  $KH_2AsO_4$  mit der berechneten Menge  $K_2CO_3$  versetzt wurde.

#### Versuch XVI. Absättigung von $K_2HAsO_4$ mit $MoO_3$ .

250 ccm einer Lösung von 36 g  $KH_2AsO_4$  (1 Mol.) und 13.8 g  $K_2CO_3$  ( $\frac{1}{2}$  Mol.) in 1000 ccm, also 10.9 g  $K_2HAsO_4$ , wurden mit Molybdänsäure andauernd gekocht.

Der nach dem Kochen verbleibende, abfiltrierte und ausgewaschene Rückstand enthielt Arsensäure. Die Lösung enthielt

In 10 ccm 0.7850 g Rückstand,	
in 10 ccm 0.0791 g Pt	= 0.0381 g $K_2O$ ,
„ 10 ccm 0.0853 g $Mg_2Ag_2O_7$	= 0.0633 g $As_2O_5$ ,
Differenz als $MoO_3$	= 0.6836 g $MoO_3$
	<hr/>
	0.7850 g.

Es verhalten sich  $K_2O : As_2O_5 : MoO_3 = 0.0004053 : 0.0002751 : 0.004747$   
 $= 1.47 : 1 : 17.26$ ,

und es zeigt dies Verhältnis der Komponenten in der erhaltenen Lösung, daß beim Kochen nicht nur, wie bereits erwähnt, Arsensäure, sondern auch Kali dem angewandten Salze entzogen worden, da in letzterem sich  $K_2O : As_2O_5$  wie 2 : 1, in der Lösung<sup>1</sup> wie 1.5 : 1 verhalten.

In welcher Form dies der Fall ist, ist mit einiger Sicherheit aus den Produkten, die beim Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden, zu ersehen; es scheidet sich ein feines, aus gelben Nadeln bestehendes Krystallmehl, jedenfalls die von PUFÄHL untersuchte Verbindung  $3K_2O, As_2O_5, 24MoO_3 + 12H_2O$  aus, worauf dann bei weiterem Einengen die Verbindungen  $3K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 26H_2O$  und  $K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 25H_2O$  und zum Schluß die rote Säure  $As_2O_5, 18MoO_3 + 28H_2O$  auskrystallisierten.

#### Versuch XVII. Einwirkung von 2 Molekülen $K_2HAsO_4$ auf 2 Moleküle $MoO_3$ .

Dieser Versuch wurde angestellt, um zu konstatieren, ob eine der Verbindung  $K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$  analoge Verbindung



$2K_2O$ ,  $As_2O_5$ ,  $2MoO_3$  darstellbar sei. Das Ergebnis war ein negatives, denn, als 250 ccm der Lösung von  $K_2HAsO_4$ , enthaltend 10.9 g, mit 7.17 g  $MoO_3$  gekocht wurden, schied sich beim Erkalten eine dicke, breiartige Masse aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei der Analyse ergab:

Aus 0.4680 g Substanz	0.1472 g Pt	= 15.16% $K_2O$ ,
aus 0.8155 g	" 0.1336 g $Mg_2As_2O_7$	= 12.15% $As_2O_5$ ,
" 0.6515 g	" 0.1516 g Glühverlust	= 23.26% $H_2O$ ,
	Differenz als $MoO_3$	= 49.43% $MoO_3$
		<hr/> 100.00%.

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.1612 : 0.0528 : 0.3432 : 1.2922 = 3.05 : 1 : 6.50 : 24.47.$$

Es bildete sich also der Körper  $3K_2O$ ,  $As_2O_5$ ,  $6MoO_3 + 25H_2O$  der folgende Werte verlangt: 15.44%  $K_2O$ , 12.59%  $As_2O_5$ , 47.32%  $MoO_3$ , 24.64%  $H_2O$ .

Hierauf schieden sich noch geringe Mengen des weissen Körpers aus und zum Schlufs grofse, farblose, sehr wenig Molybdän haltende, prismatische Krystalle, die sich in einer dickflüssigen, Papier nicht netzenden und ganz schwach alkalischen Lauge befanden. Die Lauge wurde abgessen und die Krystalle in Wasser auf 250 ccm gelöst.

Die Lösung der Krystalle reagierte sauer und ergab bei der Analyse:

In 50 ccm 0.2286 g $K_2SO_4$	= 0.11348 g $K_2O$ ,
in 50 ccm 0.3747 g $Mg_2As_2O_7$	= 0.27798 g $As_2O_5$ .

$$\text{Hiernach verhält sich } K_2O : As_2O_5 = 0.001207 : 0.001208 = 1 : 1,0008.$$

Die Lauge erstarrte neben Schwefelsäure. Zu 100 ccm gelöst zeigte sie schwach alkalische Reaktion und enthielt:

In 25 ccm 0.2359 g $K_2SO_4$	= 0.12743 g $K_2O$ .
in 25 ccm 0.2251 g $Mg_2As_2O_7$	= 0.16700 g $As_2O_5$ .

$$\text{Demgemäss ist das Verhältnis von } K_2O : As_2O_5 = 0.001355 : 0.000726 = 1.866 : 1.$$

Es hatte sich also bei der Einwirkung der Molybdänsäure neben der Verbindung  $3K_2O$ ,  $As_2O_5$ ,  $6MoO_3 + 25H_2O$  das Monokaliumarsenat gebildet, und es war unzersetztes, nicht gut krystallisierendes  $K_2HAsO_4$  in der Mutterlauge geblieben, d. h. nicht in Reaktion getreten. Es lagen also die Verhältnisse ganz ähnlich denen in Versuch III.

Um

### C. Die Einwirkung von $\text{MoO}_3$ auf $\text{K}_3\text{AsO}_4$

kennen zu lernen, wurde in

Versuch XVIII. Die Absättigung von  $\text{K}_3\text{AsO}_4$  mit  $\text{MoO}_3$  ausgeführt und zu diesem Zwecke 1.8 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  (1 Mol.) mit 1.38 g wasserfreiem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1 Mol.) bis zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht und dann mit Molybdänsäure abgesättigt.

Nach Filtration des Rückstandes ergaben sich nur die quarzähnlichen Krystalle des Salzes  $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 26\text{H}_2\text{O}$ .

Um festzustellen, ob bei ungenügender Menge Molybdänsäure die oft erwähnten Zwischenprodukte entstehen, wurde in Versuch

### XIX. Die Einwirkung von 2 Molekülen $\text{K}_3\text{AsO}_4$ auf 6 Moleküle $\text{MoO}_3$

untersucht. Es wurden 18 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  (1 Mol.) mit 13.8 g wasserfreiem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1 Mol.) bis zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht und dann 43.2 g  $\text{MoO}_3$  (6 Mol.) eingetragen. Schon beim Eintragen der Molybdänsäure bildete sich eine starke, weisse Trübung. Da die Flüssigkeit beim Kochen ausserordentlich stark stiefs, wurde sie unter starker Verdünnung durch hindurchgeleiteten Wasserdampf andauernd auf Siedetemperatur gehalten. Beim Erkalten bildete sich ausser einem festeren, vermutlich noch ungelöste Molybdänsäure enthaltenden Bodensatz eine flockige Fällung, die unter Zurücklassung des schweren Bodensatzes abgesaugt, zuerst auf Thon und dann zerrieben zwischen Papier getrocknet wurde. Die Analyse ergab:

In 0.3388 g Substanz	0.1370 g Pt	= 19.49% $\text{K}_2\text{O}$ ,
" 0.3730 g "	0.0785 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 15.61% $\text{As}_2\text{O}_5$ ,
" 0.6227 g "	0.0587 g Glühverlust	= 9.42% $\text{H}_2\text{O}$ ,
	Differenz als $\text{MoO}_3$	= 55.48% $\text{MoO}_3$ ,
		100.00

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.2073 : 0.0678 : 0.3852 : 0.5233 = 3.057 : 1 : 5.68 : 7.72.$$

Die übrige Mutterlauge ergab zum Schluss, nachdem einige geringe weisse Ausscheidungen stattgefunden, grosse, vollständig molybdänfreie Krystalle von  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  in sirupöser Flüssigkeit. Auch hier war das Ergebnis also das erwartete.



## Zweiter Abschnitt.

### Verhalten der Natriumarsenate gegen Molybdänsäure.

Die mit den Kalisalzen gewonnenen Ergebnisse veranlaßten dazu, auch Versuche mit Natriumarsenaten anzustellen, bei denen folgende Gesichtspunkte innegehalten wurden:

Es sollte festgestellt werden, ob eine der neu aufgefundenen Kaliverbindung  $K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$  entsprechende Natronverbindung existiert, ob sich ferner das Salz  $Na_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 12H_2O$  analog dem Kalisalz glatt aus den Komponenten bildet, ob drittens bei weiterer Zufuhr von Molybdänsäure die höher sauren Salze und freie Säure entsteht und ob den amorphen weissen Produkten entsprechende Natronverbindungen existieren.

#### A. Einwirkung von Molybdänsäure auf Mononatriumarsenat.

Von den Natronsalzen der Arsensäure krystallisiert am besten das von der Zusammensetzung  $Na_2HAsO_4 + 7H_2O$ . Es wurden daher, als behufs Darstellung der Verbindung  $Na_2O, As_2O_5, 2MoO_3$  in

Versuch XX. die Einwirkung von 2 Molekülen  $NaH_2AsO_4$   
auf 2 Moleküle  $MoO_3$

untersucht wurde, 62.4 g  $Na_2HAsO_4 + 7H_2O$  (2 Mol.), 58.7 ccm Arsensäurelösung (= 23.0 g) (1 Mol.) und 57.6 g  $MoO_3$  (4 Mol.) miteinander gekocht und die Lösung eingedampft.

Hierbei trat nun ein überraschendes Ergebnis ein. Es bildeten sich gar keine weissen, amorphen Massen, sondern aus der stark eingeeengten Lösung krystallisierten lediglich grofse, farblose, quadratische Säulen, die, durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit, zwischen Fließpapier getrocknet, bei der Analyse ergaben:

In 0.5462 g Substanz	0.1133 g $Na_2SO_4$	= 9.05 % $Na_2O$ ,
„ 0.4929 g „	0.2076 g $Mg_2As_2O_7$	= 31.24 „ $As_2O_5$ ,
„ 0.6908 g „	0.1389 g Glühverlust	= 20.10 „ $H_2O$ ,
	Differenz als $MoO_3$	= 39.61 „ $MoO_3$
		100.00.

In 0.5678 g Substanz	0.1201 g $Na_2SO_4$	= 9.23 % $Na_2O$ ,
„ 0.7568 g „	0.3212 g $Mg_2As_2O_7$	= 31.48 „ $As_2O_5$ ,
„ 0.6030 g „	0.1184 g Glühverlust	= 19.62 % $H_2O$ ,
„ 0.5921 g „	0.1163 g Glühverlust	= 19.64 „ $H_2O$ ,
	Differenz als $MoO_3$	= 39.66 „ $MoO_3$
		100.00.

Es verhalten sich:  $\text{Na}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1488 : 0.1369 : 0.2754 : 1.0905$   
 $= 1.086 : 1 : 2.013 : 7.96,$

während sich für die Formel  $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  berechnet:  
 8.56%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 31.62%  $\text{As}_2\text{O}_5$ , 39.64%  $\text{MoO}_3$ , 19.75%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Es war somit in diesem Falle, im Gegensatz zu dem analogen Versuch mit Kaliumarsenat, eine glatte Bildung des neuen Salzes erfolgt. —

Als in

Versuch XXI. 2 Moleküle  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  mit 6 Molekülen  $\text{MoO}_3$  behandelt wurden, und zu diesem Zwecke 31.2 g  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (2 Mol.), 29,3 ccm Arsensäurelösung ( $= 11.5$  g  $\text{As}_2\text{O}_5$ ) (1 Mol.) und 86.4 g  $\text{MoO}_3$ , längere Zeit gekocht und die schwach grünlich gefärbte Lösung eingedampft wurde, krystallisierten aus der stark eingengten Mutterlauge lediglich grofse, farblose, quadratische Säulen, die durch Abpressen mit Fließpapier von der Mutterlauge befreit und analysiert wurden:

0.4420 g Substanz	ergaben	0.0506 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$= 4.99\%$	$\text{Na}_2\text{O}$ ,
0.6106 g	"	0.1410 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	$= 17.13$	" $\text{As}_2\text{O}_5$ ,
0.5304 g	"	0.0815 g Glühverlust	$= 15.36$	" $\text{H}_2\text{O}$ ,
		Differenz als $\text{MoO}_3$	$= 62.52$	" $\text{MoO}_3$
			<hr/>	
			100.00.	

$\text{Na}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.08048 : 0.0745 : 0.4342 : 0.8533$   
 $= 1.080 : 1 : 5.841 : 11.45.$

Die Formel  $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  verlangt folgende Werte: 4.52%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 16.76%  $\text{As}_2\text{O}_5$ , 62.97%  $\text{MoO}_3$ , 15.75%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Es entsteht also auch hier, wie bei dem entsprechenden Versuche mit  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , auf ganz anderem als dem bisher eingeschlagenen Wege einzig und allein der Körper  $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Als ferner in

Versuch XXII. 2 Moleküle  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  mit 9 Molekülen  $\text{MoO}_3$  behandelt und zu diesem Zweck 15.45 g des Natronsalzes  $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  mit 4.87 g  $\text{MoO}_3$  gekocht wurden, ergab die gelb-grüne Lösung, nachdem mehrfach das unveränderte Natronsalz auskrystallisiert war, zum Schluß grofse, intensiv gelbe, monokline Krystalle in einer dunkelgrünen, schwach krystallinischen Masse. Die Krystalle ergaben bei der Analyse:



In 0.7913 g Substanz	0.0807 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$	= 4.45 % $\text{Na}_2\text{O}$ ,
" 0.8597 g	" 0.1149 g Glühverlust	= 13.36 " $\text{H}_2\text{O}$ ,
" 0.3427 g	" 0.0457 g Glühverlust	= 13.33 " $\text{H}_2\text{O}$ ,

sind also identisch mit den von PUFÄHL erhaltenen monoklinen Krystallen der Verbindung  $3\text{Na}_2\text{O}$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$  +  $21\text{H}_2\text{O}$ , die 5.28%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 12.57%  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten.

Versuch XXIII. 2 Moleküle  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  + 12 Moleküle  $\text{MoO}_3$ .

18.2 g  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  (1 Mol.) wurden mit 86.4 g  $\text{MoO}_3$  (6 Mol.) gekocht. Ein geringer Rückstand wurde abfiltriert. Nachdem sich wieder eine grössere Menge des Salzes  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $6\text{MoO}_3$  +  $12\text{H}_2\text{O}$  ausgeschieden hatte, krystallisierten aus der schon ziemlich weit eingeeengten Mutterlauge die gelben, monoklinen Krystalle der Verbindung  $3\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$  +  $24\text{H}_2\text{O}$ .

Die restierende Mutterlauge erstarrte zu einem dunkelgrünen, schmierigen, verschiedene Krystalle enthaltenden Brei, in dem die spiefsigen Krystalle der roten Säure  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$  +  $28\text{H}_2\text{O}$  bemerkt wurden, die aber nicht isoliert werden konnten. Infolgedessen wurde die Masse in heissem Wasser gelöst und mit Chlorkalium umgesetzt. Es entstand zunächst ein starker, gelber, krystallinischer Niederschlag, der durch starke Verdünnung und Kochen zum grössten Teil gelöst wurde. Das Filtrat ergab neben weissem, schwach krystallinischem Pulver die Krystalle des Kaliumsalzes  $3\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$  +  $26\text{H}_2\text{O}$  in sehr grosser Menge.

In der Masse war also im wesentlichen das Natronsalz  $3\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$  +  $24\text{H}_2\text{O}$  vorhanden.

Auch hier verlaufen also die Reaktionen analog denen der Kaliumverbindungen. Allerdings treten bei letzteren neben  $3\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$  +  $26\text{H}_2\text{O}$  und roter Säure  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$  +  $28\text{H}_2\text{O}$  die gelben Krystalle des Salzes  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$  +  $25\text{H}_2\text{O}$  auf, während hier neben der freien Säure nur das Natronsalz  $3\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$  +  $24\text{H}_2\text{O}$  und durch Umsetzung der Lauge mit Chlorkalium nur das entsprechende Kalisalz entsteht. Dies war aber zu erwarten, da beim Natrium nach den Versuchen von PUFÄHL nur die eine Verbindung  $3\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$  +  $24\text{H}_2\text{O}$  bekannt ist. —

### B. Einwirkung von Molybdänsäure auf $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ .

Es wurde in

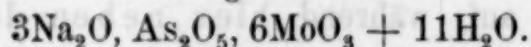
Versuch XXIV. die Einwirkung von 2 Molekülen  $\text{MoO}_3$   
auf 2 Moleküle  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$

untersucht, um zu ermitteln, ob auch hierbei kein weißes Zwischenprodukt auftrat.

Als 36.4 g  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (1 Mol.) mit 10.6 g wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\frac{1}{2}$  Mol.) versetzt und mit 28.8 g  $\text{MoO}_3$  (1 Mol.) gekocht wurden, schied sich aus der eingedampften Lösung ein starker, aus feinen kurzen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der auf Thon getrocknet, zerrieben und zwischen Papier nochmals getrocknet wurde.

An- schufs	Angewendete Substanz	Erhalten		Molekular- Verhältnis	
			%		
I	0.7446 g	0.2223 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$	13.02 $\text{Na}_2\text{O}$	0.2101	3.005
	0.5118 g	0.1110 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	16.09 $\text{As}_2\text{O}_5$	0.0699	1
	1.0304 g	0.1355 g Glühverlust	13.15 $\text{H}_2\text{O}$	0.7305	10.45
		Differenz als $\text{MoO}_3$	57.73 $\text{MoO}_3$	0.4009	5.73
I	0.3788 g	0.1116 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$	12.86 $\text{Na}_2\text{O}$	0.2074	2.92
	0.3885 g	0.0855 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	16.32 $\text{As}_2\text{O}_5$	0.0709	1
	0.3533 g	0.0493 g Glühverlust	13.95 $\text{H}_2\text{O}$	0.7750	10.93
		Differenz als $\text{MoO}_3$	56.87 $\text{MoO}_3$	0.3949	5.57
II	0.6398 g	0.1878 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$	12.65 $\text{Na}_2\text{O}$	0.2040	2.987
	0.5301 g	0.1123 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	15.71 $\text{As}_2\text{O}_5$	0.0683	1
	1.0386 g	0.1476 g Glühverlust	14.21 $\text{H}_2\text{O}$	0.7894	11.55
		Differenz als $\text{MoO}_3$	57.43 $\text{MoO}_3$	0.3981	5.828

Die Formel der Verbindung ist also:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
$\text{Na}_2\text{O}$	12.58	13.03	12.86	12.65 %
$\text{As}_2\text{O}_5$	15.56	16.09	16.32	15.71 "
$\text{MoO}_3$	58.45	57.73	56.87	57.43 "
$\text{H}_2\text{O}$	13.41	13.15	13.95	14.21 "
	100.00	100.00	100.00	100.00 %.



Schließlich blieb eine dicke, wenig Molybdän enthaltende, stark saure Mutterlauge zurück, die, mit Wasser aufgenommen und auf 250 ccm verdünnt, ergab:

In 25 ccm	1.2814 g	Rückstand,
„ 25 ccm	1.2158 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.9020 \text{ g As}_2\text{O}_5,$
„ 25 ccm	0.7723 g	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.33718 \text{ g Na}_2\text{O},$
		Differenz als $\text{MoO}_3 = 0.0422 \text{ g MoO}_3$
		<hr/> 1.28140.

Hieraus ergibt sich das Verhältnis:

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.005438 : 0.003922 : 0.000293 = 18.56 : 13.38 : 1.$$

Hier verlief also der Versuch vollständig dem mit der entsprechenden Kaliverbindung angestellten analog: Es wurde eine der Kaliumverbindung  $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$  entsprechende mikrokristallinische Verbindung  $3\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$  erhalten; ferner hinterblieb der Mutterlauge ein Gemenge von  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ , denn es ist das Verhältnis in derselben  $= 18.56 : 13.38 : 1$

oder nach Abzug der der Verbindung  $3\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$  entsprechenden Menge der Komponenten, also  $0.5\text{Na}_2\text{O}, 0.17\text{As}_2\text{O}_5, 1\text{MoO}_3$   $= 18.06 : 13.17,$

ein Verhältnis, das ziemlich genau auf  $3\text{Na}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_5$ , also auf  $2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$  stimmt.

### Zusammenstellung der Resultate.

Als zunächst in die Augen fallendes Ergebnis der im vorstehenden mitgeteilten experimentellen Untersuchung von MACH sei von mir das folgende hervorgehoben: Die sogenannten „Arsenmolybdänsäuren“ und ihre „Salze“, die bisher nach als eigentümlich für die sogenannten komplexen Verbindungen geltenden Methoden gewonnen wurden, so von PUFAHL durch Zersetzung von 6 oder 18 Molekülen Baryummolybdat, bei Gegenwart von 1 Molekül Arsensäure mit der zur Bindung der Basis erforderlichen Menge Schwefelsäure und durch Behandeln der so erhaltenen freien Säuren mit der empirisch ermittelten Menge Basis, lassen sich auch durch einfaches Kochen von Arsensäure, bez. Arsenaten mit Molybdänsäure erhalten.

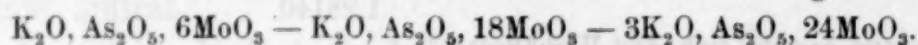
So entstehen die Körper:

- |   |  |
|---|--|
| 1. $\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 15\text{H}_2\text{O},$                       | 2. $\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O},$                       |
| 3. $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O},$  |  |
| 4. $3\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 11\text{H}_2\text{O},$ | 5. $3\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 24\text{H}_2\text{O},$ |
| 6. $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O},$    | 8. $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 26\text{H}_2\text{O},$   |
| 7. $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O},$  | 9. $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O},$  |

d. h. die beiden bekannten „Säuren“ und sämtliche bisher dargestellten „Kali- und Natronsalze“ derselben.<sup>1</sup>

Beim Absättigen von Monokaliumarsenat mit Molybdänsäure bilden sich nebeneinander die Verbindungen 6, 8, 9 und 2, während bei der Einwirkung von nur 6 Mol. der Säure auf 2 Mol. des Salzes glatt  $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5aq$  entsteht.

Aber dieses Produkt ist nicht das einfachste der ganzen Reihe



Wie es selbst das Durchgangsglied für diejenigen mit höherem Säuregehalt ist, so entstehen auch bei der Einwirkung von weniger als 6 Molekülen Molybdänsäure auf 2 Moleküle Monokaliumarsenat verschiedene, von der Menge der angewendeten Säure abhängige Körper: Freie Arsensäure, weißse amorphe oder mikrokristallinische Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung und ein weit einfacher als alle übrigen zusammengesetzter, bis dahin unbekannter kristallisierter Körper  $K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$ .

Die auf gleichem Wege entstehende Natronverbindung bildet sich ohne Nebenprodukte glatt aus den Komponenten und kann durch weitere Behandlung mit Molybdänsäure gleichfalls in diejenigen mit höherem Säuregehalt übergeführt werden. —

Nicht nur von der Menge der Molybdänsäure, sondern auch von der Natur des Arsenats ist die des Reaktionsproduktes abhängig: So entstehen z. B. bei der Einwirkung von 2 Mol. der Säure auf Dialkaliarsenate Körper von der Zusammensetzung  $3R_2O, As_2O_5, 6MoO_3$ , bei Absättigung derselben Verbindungen mit hohem Molybdängehalt, und schließlich lassen sich aus freier Arsensäure und 6 oder 18 Mol. Molybdänsäure die beiden „freien“ komplexen Säuren, nicht aber solche mit niederem oder höherem Molybdängehalt darstellen.

#### Art der Einwirkung von Molybdänsäure auf Arsenate.

##### Konstitution der Körper $R_2O, As_2O_5, 2MoO_3$ .

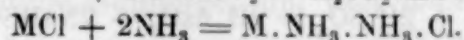
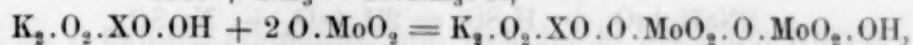
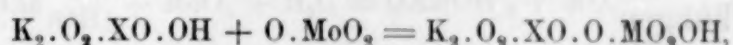
Aus der glatten Bildung der Verbindungen  $R_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + xaq$  aus 2 Mol.  $RH_2AsO_4$  und 6 Mol.  $MoO_3$  ergeben sich keine Anhaltspunkte für die Beurteilung der Konstitution derselben: Wie

<sup>1</sup> Auch die Ammonverbindungen entstehen analog. Über dieselben und die durch Wechselerzsetzung von Arsenaten und Molybdaten entstehenden Körper (cfr. Geschichtlicher Teil S. 325) wird später in Gemeinschaft mit Herrn MESCHOIRER berichtet werden.



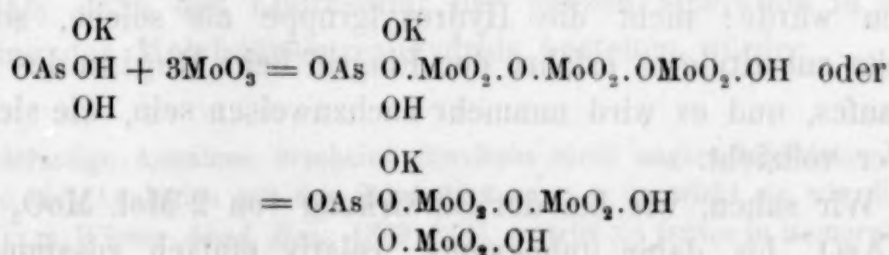
man einerseits dieselben als Molekularverbindungen  $\text{RH}_2\text{AsO}_4 + 3\text{MoO}_3 + \frac{x}{2} \text{aq}$  auffassen kann — womit natürlich für die Lösung der vorliegenden Frage nichts gewonnen wäre —, so läßt sich auch andererseits eine von BLOMSTRAND gelegentlich der Untersuchung der Molybdänperjodate ausgesprochene Ansicht auf die hier in Betracht kommenden Körper übertragen:

Er vergleicht die Einwirkung der  $\text{MoO}_3$  auf Perjodate — welche Körper die Molybdänsäure, Überjodsäure, Basis und Wasser enthalten, entstehen läßt — mit der Einwirkung des Ammoniaks auf Metallsalze, die zur Bildung der Metallammoniake führt: „in beiden Fällen beschränken sich die Bildungsreaktionen in ganz ähnlicher Weise auf eine unmittelbare Addition, oder vollziehen sich, wenn wir die Verhältnisse beiderseits als möglichst einfach nehmen, nach folgenden Formeln ( $x$  = Metalloid der Säure,  $M$  = Metall):

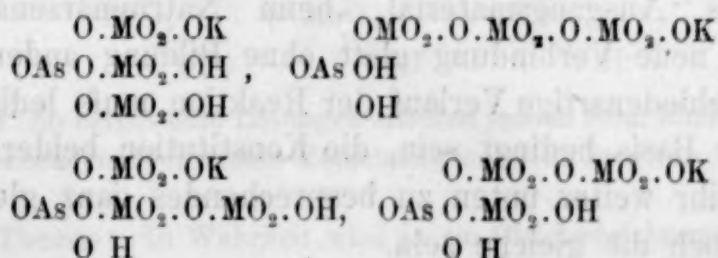


Indem sich der angestofsene Atomkomplex von selbst öffnet, wird also in beiden Fällen die neue Gruppe dort Glied für Glied eingeschoben, wo sie, ohne den allgemeinen Charakter des Ganzen zu verändern, eintreten kann.“

Wendet man diese Betrachtungsweise für den vorliegenden Fall an, so kann man nach der Gleichung



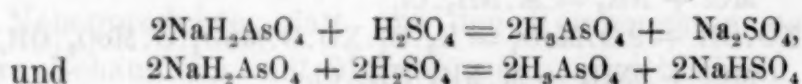
zu zwei verschiedenen Konstitutionsformeln für unsere Körperklasse gelangen, während die folgenden Formeln, „da der allgemeine Charakter des Ganzen geändert würde,“ nicht zulässig erscheinen:



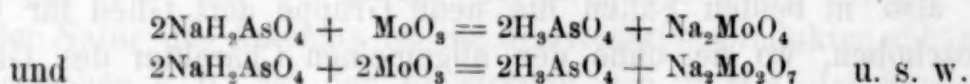
Gleichgültig, welche Konstitution einer solchen durch Addition entstehenden Verbindung zukäme, stets müßte doch, falls weniger als 3 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 1 Mol.  $\text{RH}_2\text{AsO}_4$  einwirken, neben unzersetztem Arsenat ein und derselbe Körper  $\text{RH}_2\text{AsO}_4, 3\text{MoO}_3$  gebildet werden.

Dies ist jedoch nicht der Fall! Wie in den von F. MACH durchgeführten Versuchen IV. bis VII. nachgewiesen, entstehen bei Einwirkung von weniger als 3 Mol.  $\text{MoO}_3$  andere Produkte als der Körper  $\text{RH}_2\text{AsO}_4, 3\text{MoO}_3$  wodurch, für den vorliegenden Fall der Arsenmolybdate wenigstens, die oben erläuterte BLOMSTRANDSche Auffassung der Reaktion als eine Addition sich als unhaltbar erweist.

Unter den Produkten derselben tritt nun freie Arsensäure auf, womit eine ganz ungezwungene Erklärung für die Wirkungsweise der Molybdänsäure gegeben ist: Diese wirkt zunächst basisentziehend, nicht anders, wie z. B. die ja analog konstituierte Schwefelsäure, je nach der Anzahl der zur Wirkung kommenden Moleküle, im Sinne der Gleichungen



einwirken kann, giebt sie gemäß den Formeln



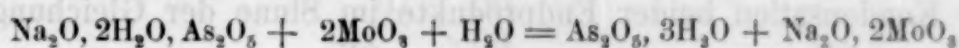
zunächst Molybdate neben freier Säure. Ihr Angriffspunkt liegt also gerade da, wo er nach der erläuterten Additionstheorie nicht liegen würde: nicht die Hydroxylgruppe als solche, sondern die bereits substituierte erfährt den Eingriff beim Beginn des Reaktionsverlaufes, und es wird nunmehr nachzuweisen sein, wie sich derselbe weiter vollzieht. —

Wir sahen, wie bei der Einwirkung von 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 2 Mol.  $\text{RH}_2\text{AsO}_4$  bis dahin unbekannte, relativ einfach zusammengesetzte Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3 + x \text{aq}$  entstanden: Bei Anwendung von Kaliumarsenat bildeten sich neben jener weißer Zwischenprodukte und Arsensäure, und es hinterblieb unangegriffenes Ausgangsmaterial, beim Natriumarsenat dagegen entstand die neue Verbindung glatt ohne Bildung anderer Körper.

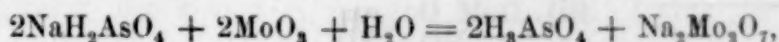
Der verschiedenartige Verlauf der Reaktion muß lediglich durch die Natur der Basis bedingt sein, die Konstitution beider Körper — dafür spricht ihr weiter unten zu besprechendes ganz gleiches Verhalten — jedoch die gleiche sein.



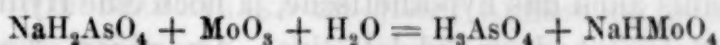
Wie bereits erwähnt, läßt das Auftreten freier Arsensäure keinen Zweifel über die zunächst eintretende Wirkung der Molybdänsäure: Beim Natronsalze wird sie im Sinne folgender Gleichung stattfinden:



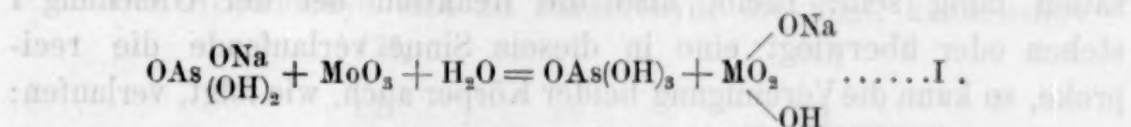
also



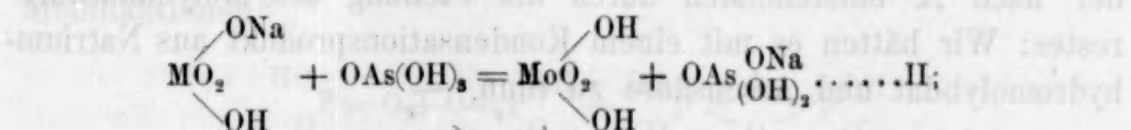
welche letztere unter der Annahme, daß ein in fester Form allerdings bisher noch nicht erhaltenes, den Hydrosulfaten entsprechendes Salz  $\text{NaHMoO}_4$  in der Lösung enthalten ist,<sup>1</sup> die folgende Gestalt annimmt:



oder

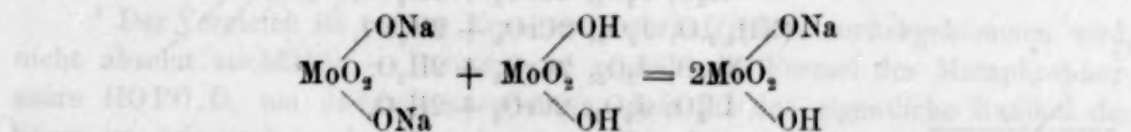


Wird das so erhaltene Gemenge, um den leicht löslichen Körper zur Krystallisation zu bringen, eingedampft, wobei sich keine Molybdänsäure abscheidet, so kann die entgegengesetzte Reaktion<sup>2</sup> eintreten:



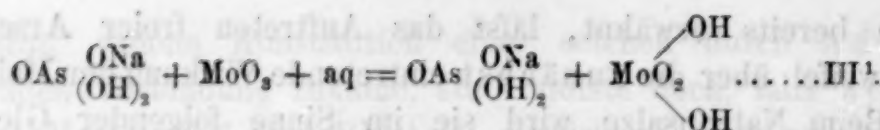
es bildet sich wieder Arsenat und daneben lösliches Molybdänsäurehydrat, sodafs dann das Endresultat der ganzen Operation in der Hydrolisierung des Molybdänsäureanhydrids bestehen würde:

<sup>1</sup> Eine derartige Annahme erscheint durchaus nicht ungerechtfertigt: Die  $\text{MoO}_3$  zeigt so viel Analogien mit der Schwefelsäure, — so wirkt sie wie diese auf Nitrate (ULLIK, *Wiener Akad. Ber.*, 1869, 814), vertritt sie ferner in isomorphen Doppelsalzen (ULLIK, *ibid.* 1869, 1) —, daß auch eines ihrer in Lösung ja bekannten Hydrate  $\text{MoO}_3, \text{xH}_2\text{O}$  (GMELIN-KRAUL II, 2, 170) auf das normale Molybdat zunächst im Sinne der Gleichung

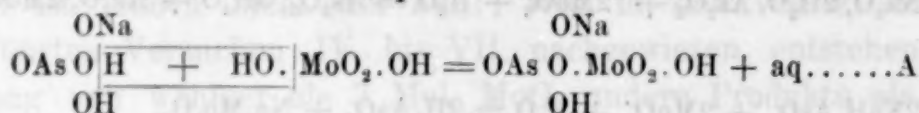


einwirken kann. So hergestellte Lösungen erleiden jedoch beim Eindampfen ähnlich wie die entsprechenden Wolframate Zersetzung unter Bildung von stärker sauren Verbindungen.

<sup>2</sup> In der Theorie! In Wahrheit wird ja ein Gleichgewichtszustand eintreten.

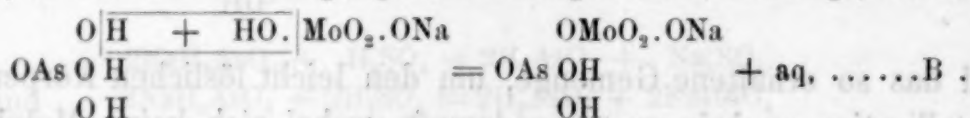


Durch eine derartige Hydrolisierung wäre aber die Möglichkeit einer Kondensation beider Endprodukte im Sinne der Gleichung



gegeben: Unter Wasseraustritt entsteht ein Körper, dessen Konstitution dieselbe ist, wie solche die „Additionstheorie“ BLOMSTRANDS verlangt, der aber, anders entstehend, als Kondensationsprodukt von saurem Arsenat und Molybdänsäurehydrat zu betrachten wäre.

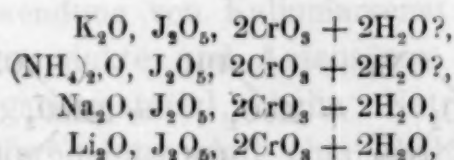
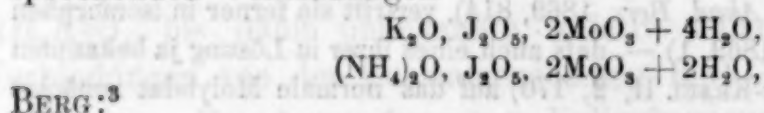
Wie letzteres, muß auch das hypothetische, ja noch eine Hydroxylgruppe besitzende Natriumhydromolybdat einer derartigen Kondensation fähig sein: Bleibt also die Reaktion bei der Gleichung I stehen oder überwiegt eine in diesem Sinne verlaufende die reciproke, so kann die Vereinigung beider Körper auch, wie folgt, verlaufen:



Die Konstitution der erhaltenen Verbindung unterscheidet sich von der nach A entstehenden durch die Stellung des Molybdänsäurerestes: Wir hätten es mit einem Kondensationsprodukt aus Natriumhydromolybdat und Arsensäure zu thun. —

Bevor die Entscheidung zwischen beiden so als möglich erwiesenen Formeln und soweit über die Natur des Reaktionsverlaufs getroffen wird, sei hervorgehoben, dafs bereits

Analogien für diese neu aufgefundene Körperklasse existieren; so beschreibt BLOMSTRAND<sup>2</sup> die dieser vollständig entsprechenden Verbindungen



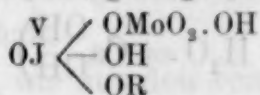
<sup>1</sup> Eine scheinbare katalytische Wirkung des Natriumarsenats, die bei Einwirkung von Arsensäure auf Molybdänsäureanhydrid in der That eintritt.

<sup>2</sup> Journ. pr. Chem. (1889), 2, 320—323.

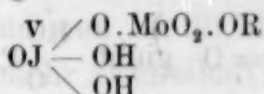
<sup>3</sup> Compt. rend. 104, 1514—1517.



und BLOMSTRAND<sup>1</sup> fügte den letzteren noch eine analog zusammengesetzte mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O krystallisierende Kaliverbindung hinzu. — Den molybdänhaltigen Verbindungen giebt letzterer nun die Formel:



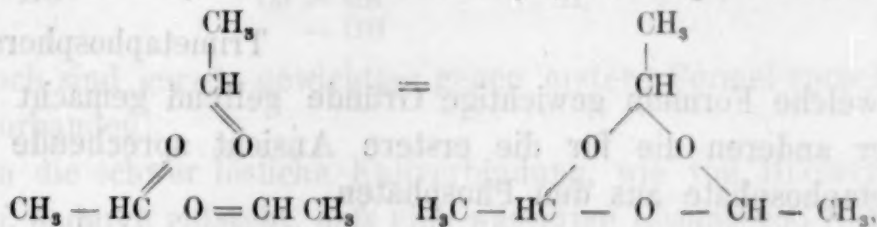
welche er der von ihm gleichfalls bereits aufgestellten



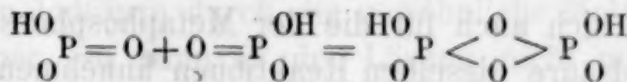
vorzieht, „da es wohl kaum zweifelhaft sein möchte, dafs es am ehesten die Jodsäure sein mag, welche die eigentliche chemische Thätigkeit mit ausübt“. —

Wie BLOMSTRAND zu dieser Auffassung gelangt,<sup>2</sup> wird näher zu erörtern sein:

Wie Acetaldehyd sich zu Paraldehyd, wie folgt, kondensiert:

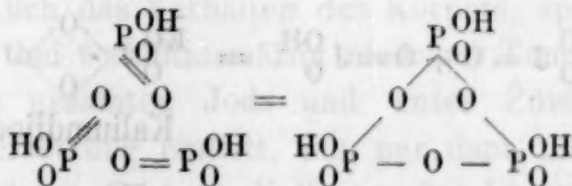


so in ganz analoger Weise die Metaphosphorsäure zu ihren polymeren Modifikationen<sup>3</sup>



Dimetaphosphorsäure

und



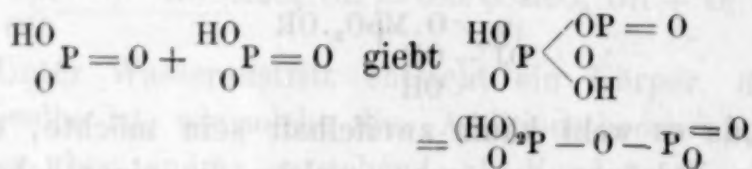
Trimetaphosphorsäure.

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. (1892), 2, 328 ff.

<sup>2</sup> l. c. 305—320.

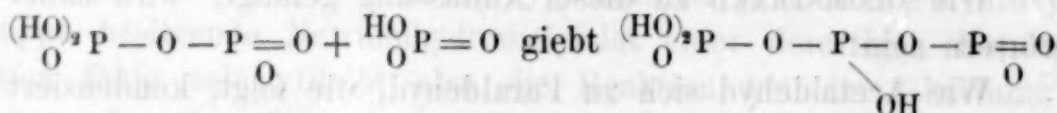
<sup>3</sup> Der Vergleich ist meines Erachtens, worauf später zurückgekommen wird, nicht absolut stichhaltig. — BLOMSTRAND schreibt die Formel der Metaphosphorsäure HOPO.O, um dadurch anzudeuten, dafs PO das eigentliche Radikal der Säure ist, wie auch in der Phosphorsäure (HO)<sub>3</sub>PO, aus welcher jene ja durch Wasseraustritt entsteht. Das durch den Punkt vom P getrennte O-Atom, entstanden aus den Hydroxylgruppen der Phosphorsäure, besitzt noch die Beweglichkeit jener: Es ist extraradikal. Die im folgenden angewendete Schreibweise kann, wenn man will, dasselbe ausdrücken und ist übersichtlicher.

Aber die genannten Verbindungen können auch in anderer Weise, wie weiter von ihm ausgeführt wird, entstanden sein, wenn „eine gegenseitige Bildung zwischen Anhydrid- und Hydratteil (wie z. B. zwischen Kalk und Wasser:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) angenommen wird“. Ihre Bildungsweisen sind dann die folgenden:



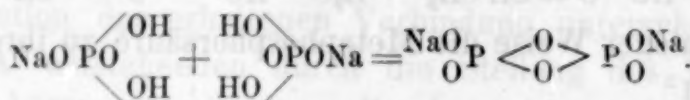
Dimetaphosphorsäure

und

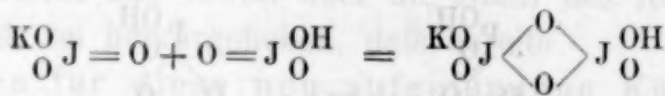


Trimetaphosphorsäure,

gegen welche Formeln gewichtige Gründe geltend gemacht werden, so unter anderen die für die erstere Ansicht sprechende Bildung der Metaphosphate aus den Phosphaten



Nun lassen sich auch für die der Metaphosphorsäure ja analog konstituierte Jodsäure dieselben Reaktionen annehmen und die Entstehung der theoretisch so wichtigen und viel besprochenen sauren Jodate:  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{HJO}_3$  und  $\text{KJO}_3$ ,  $2\text{HJO}_3$  entweder so erklären:

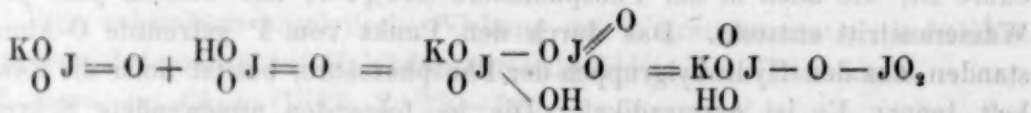


Kaliumdijodat,



Kaliumtrijodat,

oder mit Hülfe der Hydratreaktion wie folgt:

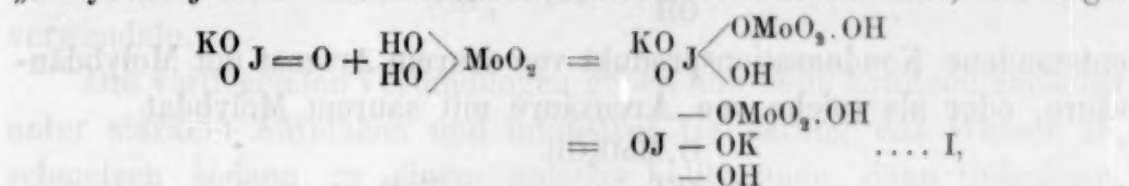


Kaliumdijodat etc.

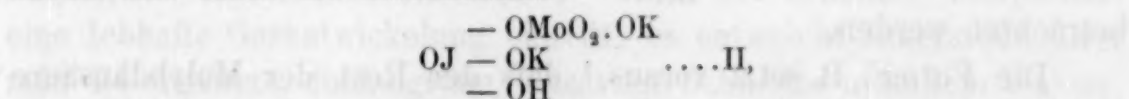


Da nun bei der Entstehung der sauren Jodate die Glühreaktionen, welche bei den Metaphosphaten, wie erwähnt, für die Wahl zwischen beiden Bildungsreaktionen wichtig sind, nicht in Betracht kommen, bleibt hier dieselbe zweifelhaft.

BLOMSTRAND bevorzugt, wie aus den von ihm für Ammonium- und Natriumtrijodat gegebenen Formeln  $\text{RO} \cdot \text{JO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{JO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{JO} \cdot \text{O}$  hervorgeht, die zweite, und nun ist für ihn auch die Entstehung der „Molybdatojodate“ nicht mehr zweifelhaft: Sie bilden sich, wie folgt:



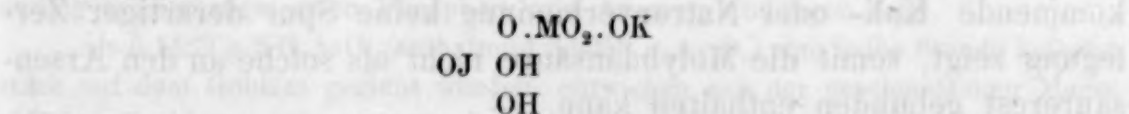
haben also nicht die Konstitution



und dennoch sind gerade gewichtige gegen erstere Formel sprechende Gründe vorhanden!

Wenn die schwer lösliche Kaliverbindung, wie von BLOMSTRAND angegeben, dadurch entsteht, daß eine wässrige Lösung von Natriummolybdat und Jodsäure nach Zusatz von Salpetersäure mit Kaliumnitrat gefällt wird, die Ammonverbindung vollends durch Fällung einer Lösung von Jodsäure durch die gewöhnliche Molybdänmischung als weißer Körper, so kann in der Lösung nicht mehr, wie nach Formel I notwendig, neutrales Jodat und Molybdänsäure, sondern es muß viel eher Jodsäure und saures Molybdat (nach Formel II) vorhanden sein! Auch das Verhalten des Körpers, spricht gegen die erstere Formel, da bei verhältnismäßig niedriger Temperatur bereits unter Abgabe des gesamten Jods und unter Zurücklassung von Kaliummolybdat Zersetzung eintritt, was nur dann möglich ist, falls der Rest der Jodsäure nicht an Kalium gebunden ist: Wohl jene zerfällt beim Erhitzen vollständig, nicht aber der Körper  $\text{KO} \cdot \text{JO}_2$ , der hierbei  $\text{KJ}$  und  $\text{O}$  giebt.

Alle Anzeichen sprechen also dafür, daß den Verbindungen die Konstitution

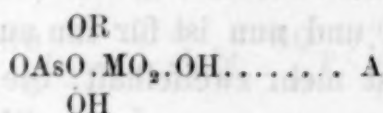


welche die Bildungsweise aus Kaliumhydromolybdat und Jodsäure und den Zerfall in Kaliummolybdat, Jod und Sauerstoff vollständig erklärt, zukommt.

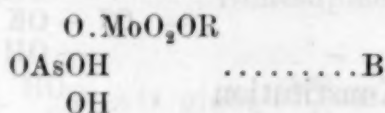
Es wird nun

Die Konstitution der Verbindungen  $R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2MoO_3$  zu erörtern sein:

Dieselben können entweder, wie auseinandergesetzt, als nach der Formel



entstandene Kondensationsprodukt von saurem Arsenat mit Molybdänsäure, oder als solche von Arsensäure mit saurem Molybdat



betrachtet werden.

Die Formel B setzt voraus,<sup>1</sup> daß der Rest der Molybdänsäure an Alkali gebunden ist, läßt also erwarten, daß die Molybdänsäure sich so verhält, wie in Körpern, die dieselbe Atomgruppe —  $OMO_2 \cdot OR$  — enthalten, sich also beim Erhitzen nicht verflüchtigen wird, was nach ULLIK erst bei den Tetramolybdaten der Fall ist.

Dies trifft nun auch für die vorliegende Körperklasse zu: Selbst bei heller Rotglut im überhitzten Luftstrom entweicht keine Molybdänsäure, während eine Verbindung, die sicher die letztere an Arsensäure gebunden enthält — wie? ist hier ganz gleichgültig — nämlich die freie „Arsenmolybdänsäure“  $As_2O_5, 6MoO_3 + 18aq$ , die charakteristische Eigenschaft der Molybdänsäure, ihre Flüchtigkeit, unverändert erhalten hat.

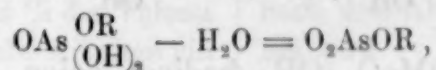
Zwar sagt PUFÄHL ganz richtig:<sup>2</sup> „Die Arsenmolybdänsäure schmilzt in ihrem Krystallwasser, bläht sich hierbei stark auf und bildet schließlic bei beginnender Rotglut eine kompakte, rissige Masse von grünlich-grauer Färbung. Eine Verflüchtigung von arseniger Säure oder Molybdäntrioxyd findet nicht statt.“ Dies trifft aber nicht mehr bei heller Rotglut und Erhitzen im Porzellanrohre zu: Hierbei tritt unter Entweichen von Sauerstoff eine Zerlegung in die Säureanhydride ein, während bei derselben Temperatur die hier in Frage kommende Kali- oder Natronverbindung keine Spur derartiger Zerlegung zeigt, somit die Molybdänsäure nicht als solche an den Arsensäurerest gebunden enthalten kann. —

<sup>1</sup> Die folgenden Erörterungen gelten für die Kali- und Natronverbindung.

<sup>2</sup> L. c. S. 13.



Wie das Verhalten der Molybdänsäure durch die Nachbarschaft der Gruppe — OR bedingt ist, so muß auch das der Arsensäure durch die Abtrennung der letzteren eine Änderung erfahren haben: Während freie Arsensäure — Formel A — bei erhöhter Temperatur in Arsen-trioxyd und Sauerstoff zerfällt, zeigt die an Basen gebundene Formel B diese Eigenschaft nicht, da die Arsenate sich bei höherer Temperatur in sogenannte Pyro- oder Meta-Arsenate, z. B. nach der Gleichung



verwandeln.

Die vorliegenden Verbindungen geben nun beim Erhitzen zunächst unter starkem Aufblähen und intensiver Gelbfärbung das Wasser ab, schmelzen sodann zu einem anfangs hellbraunen, dann tiefgrünen, schließlichs fast schwarzem Glase, worauf bei erhöhter Temperatur eine lebhaft Gasentwicklung eintritt: es entweicht Sauerstoff! Löst man die erkaltete, dunkelgrüne, glasartige Schmelze in kaltem Wasser, so erhält man eine tiefblaue Lösung, weil die gebildete arsenige Säure die Molybdänsäure zu niederen Oxyden reduziert.<sup>1</sup>

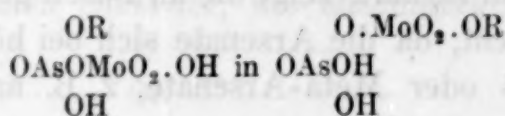
Der Arsensäurerest kann daher nicht an die Gruppe — OR gebunden sein. Nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Glühen sind bereits 25% der in dem Körper vorhandenen Arsensäure in arsenige Säure übergeführt, und es genügt schon das Erhitzen derselben auf dem Einbrenner, ohne ihn zum Schmelzen zu bringen, um beim Lösen die Blaufärbung unter Bildung der arsenigen Säure zu erhalten.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Schon PUFÄHL bemerkt für die freie Säure  $\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MO}_3 + 15\text{aq}$ : Aus dem Gewichtsverluste beim Glühen darf ihr Wassergehalt nicht hergeleitet werden, weil ein kleiner Teil der Arsensäure unter Sauerstoffabgabe in arsenige Säure übergeht, was durch Wiederauflösen der entwässerten Säure und Titrieren mit Jodlösung nachgewiesen wurde. — Er bestimmt den Wassergehalt seiner Verbindungen durch Schmelzen mit Natriumwolframat, und da dies auch bei seinen Salzen geschah, entging ihm natürlich, daß diese sich ebenso verhalten.

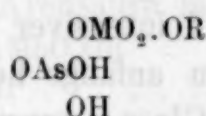
<sup>2</sup> Wie eigene Versuche zeigten, ist die Angabe, daß die Alkaliarsenate beim Erhitzen nur Wasser verlieren nur für niedrige Temperaturen zutreffend. Bei äußerst starker Gebläsehitze geben sie auch Sauerstoff ab, allerdings nur so geringe Mengen, daß an obiger Darlegung nichts geändert wird: Ein immerhin interessantes Faktum, weil es wieder den Unterschied in der Beständigkeit der analog zusammengesetzten Phosphor- und Arsenverbindungen zeigt.

Als 5.1422 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  (enthaltend 3.6058 g  $\text{As}_2\text{O}_5$ ) eine halbe Stunde äußerst stark auf dem Gebläse geglüht wurden, entwichen aus der geschmolzenen Masse einzelne Gasblasen. Sie erstarrte beim Abkühlen krystallinisch, gab mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine trübe Lösung, die nach Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$ , 20,4 ccm einer Jodlösung mit 6,2785 g Jod im Liter erforderten. Es waren also 0.0499 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  gebildet und nur 1.4% der  $\text{As}_2\text{O}_5$  in  $\text{As}_2\text{O}_3$  verwandelt worden.

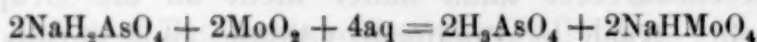
Mit dieser letztangeführten Thatsache ist auch der noch übrige Einwand gegen die Richtigkeit der gegebenen Beweisführung, nämlich derjenige, daß die genannten Reaktionen durch eine beim Schmelzen erfolgte Umlagerung des Körpers



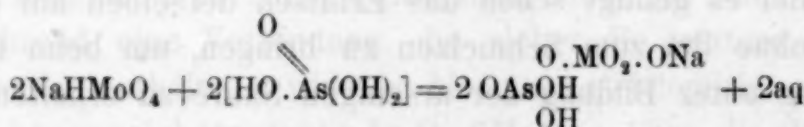
oder richtiger  $\text{O}_2\text{AsOMoO}_2 \cdot \text{OR}$ , bedingt seien, widerlegt, die Richtigkeit der Konstitution



bewiesen und auch der Nachweis geführt, daß der Reaktionsverlauf bei der glatten Bildung der Natronverbindung, also bei der Einwirkung von 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 2 Mol.  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ , durch die beiden Gleichungen



und



ausgedrückt werden kann.

Aber — und deswegen ist der vorliegende Fall nicht ohne besonderes Interesse — es läßt sich auch beweisen, daß in der Lösung auch eine

### Umkehrung der Reaktion

im Sinne der Gleichung:



sich wenigstens zum Teil vollzieht:

Daß es in der That für das Endresultat derelben ganz gleichgültig ist, ob Molybdänsäure auf Arsenat oder in entsprechender Menge Arsensäure auf Molybdat einwirkt sei, zunächst nachgewiesen:



Versuch:  $K_2MoO_4 + As_2O_5$ .

Angewandt: 9.52 g  $K_2MoO_4$  in 100 ccm  $H_2O$  gelöst, 9.2 g  $As_2O_5$  in 23.47 ccm  $H_2O$ , 600 ccm  $H_2O$ .

Beim Zusatz von  $As_2O_5$  entsteht eine dicke weiße Fällung, die beim Erwärmen verschwindet. Nach halbstündigem Kochen bleibt die Lösung beim Erkalten klar. Auf  $\frac{1}{3}$  des Volums eingedampft, läßt sie beim Erkalten ein weißes Produkt fallen. Dasselbe wird abgesaugt und auf Thon getrocknet.

Zusammensetzung:

Substanz	Gefunden	%
0.3480 g	0.1160 Pt	16.07 $K_2O$
0.3925 g	0.0893 $Mg_2H_2O_7$	16.88 $As_2O_5$
0.4850 g	0.0621 $H_2O$	12.80 $H_2O$
		54.25 $MoO_3$

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O \\ = 2.32 : 1 : 5.13 : 9.69.$$

Das Filtrat auf  $\frac{1}{3}$  eingedampft ergab eine weiße Fällung, die in gleicher Weise behandelt wurde.

Zusammensetzung:

Substanz	Gefunden	%
0.3882 g	0.1326 Pt	16.46 $K_2O$
0.8248 g	0.2980 $Mg_2As_2O_7$	26.80 $As_2O_5$
0.4851 g	0.0526 $H_2O$	10.84 $H_2O$
		45.90 $MoO_3$

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O \\ = 1.503 : 1 : 2.73 : 5.17.$$

Bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge schied sich noch eine geringe Menge des weißen Pulvers aus. Die Mutterlauge gab einen zähen, schwach krystallinischen Brei, der ein Gemenge von Arsensäure und Kaliumarsenat war.<sup>1</sup>

Versuch  $2KH_2AsO_4 + MoO_3$

Angewandt: 14.4 g  $KH_2AsO_4$ , 5.76  $MoO_3$  und 723 ccm  $H_2O$ .

Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wird die klare Lösung auf  $\frac{1}{3}$  des Volums eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich ein weißes Produkt aus, welches nach dem Absaugen auf Thon getrocknet wird.

Zusammensetzung:

Substanz	Gefunden	%
0.5873 g	0.2119 Pt	17.39 $K_2O$
0.7481 g	0.1677 $Mg_2As_2O_7$	16.62 $As_2O_5$
0.4952 g	0.0524 $H_2O$	10.58 $H_2O$
		55.41 $MoO_3$

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O \\ = 2.56 : 1 : 5.32 : 8.12.$$

Das Filtrat auf  $\frac{1}{3}$  eingedampft ergab eine weiße Fällung, die in gleicher Weise behandelt wurde.

Zusammensetzung:

Substanz	Gefunden	%
0.3610 g	0.1315 Pt	17.55 $K_2O$
0.2430 g	0.0890 $Mg_2As_2O_7$	27.17 $As_2O_5$
0.4920 g	0.0498 $H_2O$	10.12 $H_2O$
		45.16 $MoO_3$

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O \\ = 1.58 : 1 : 2.65 : 4.75.$$

Es treten die nebenstehend geschilderten Erscheinungen ein. Mit den Resultaten stimmt das Ergebnis von Versuch IV. vollständig überein.<sup>1</sup>

Bei einer Umkehrung der Reaktion kann also der Effekt ganz derselbe sein. Da nun die Natronverbindung, wie gezeigt wurde, glatt aus den Komponenten entsteht, läßt sich für sie nicht entscheiden, ob bei ihr eine solche eintritt — es war ja nur die

<sup>1</sup> Die Versuche mußten mit 1 Mol. der Säure angestellt werden, da der Körper  $KO_2, 2MoO_3$  nicht in  $H_2O$  löslich ist.

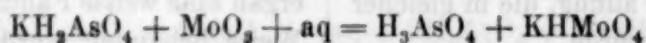
Ermittlung der Konstitution, welche zur Erklärung des Reaktionsverlaufes führte —, während

der Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung  
vom  $\text{MoO}_3$  auf  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$

ein derartiger ist, daß neben der Verbindung  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{MoO}_3$  Arsensäure — welche Aufschluß über die Art des Eingriffs der Molybdänsäure gab — eigentümliche weiße Produkte entstehen und unangegriffenes Kaliumarsenat zurückbleibt.

Wie bei Versuch V, *a*, *b* und *c*, nachgewiesen, löst sich beim Kochen von Kaliumarsenat mit  $\text{MoO}_3$  die letztere nun ebenso leicht und klar auf, wie dies beim Natriumarsenat der Fall ist, und die im ersten Falle erhaltene Lösung bleibt, wenn verdünnt, nach dem Erkalten ebenso klar, wie die letztere.

Es hindert also nichts, anzunehmen, daß beim Kali die Reaktion zunächst ebenso wie bei der Natronverbindung im Sinne der Gleichung

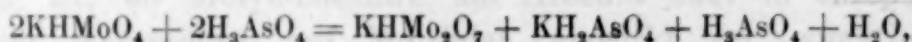


verläuft, und daß die gebildeten Körper sich zum Teil zu  $\text{OAs} \begin{smallmatrix} \text{OMoO}_4 \cdot \text{OK} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  vereinigen — diese Verbindung entsteht ja stets, wie aus ihrem Verhalten hervorgeht, bei der Reaktion —, aber es darf nicht übersehen werden, daß, falls sich nun die Reaktion umkehrt, wie durch die Gleichung



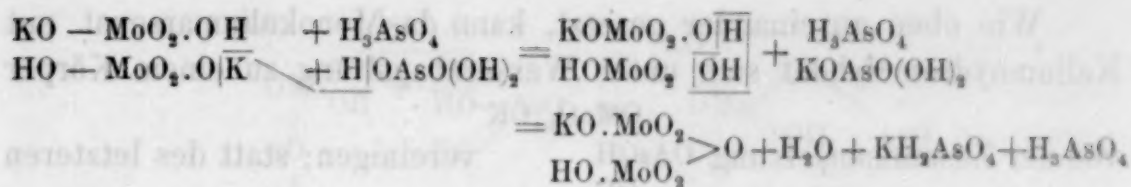
ausgedrückt wird, diese nur das Endresultat darstellt, welches doch nicht sofort eintritt, sondern so zu erklären ist, daß sich infolge successiver Entziehung der Basis zunächst saure Molybdate, etwa Di- und Trimolybdat, bilden, die erst durch weiteren Eingriff der Arsensäure unter Entziehung sämtlicher Basis in Molybdänsäure übergeführt werden, ganz ebenso wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Triarsenat zuerst die Di-, dann die Monoverbindung und darauf erst freie Arsensäure entsteht.

Statt des soeben angegebenen Endresultates hat man also zunächst etwa die folgenden Reaktionen anzunehmen:

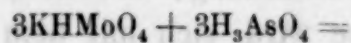


d. h.

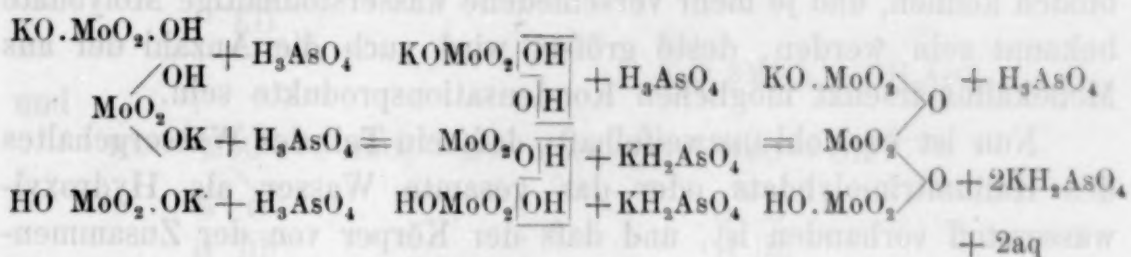




und

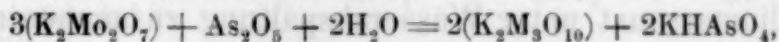


d. h.



u. s. w.

oder, falls man sich die Entstehung wasserstofffreier saurer Molybdate denkt, etwa Reaktionen im Sinne der folgenden:



Dimolybdat

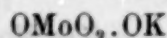
Trimolybdat

u. s. w.

So lange diese sauren Molybdate nun löslich sind, wird das Gleichgewicht im System nicht gestört werden: In dem Momente jedoch, wo die Bildung eines unlöslichen oder schwerlöslichen derartigen Zwischenproduktes vor sich geht, wird es sich ausscheiden, und der erwähnte Zustand eintreten. Diese Möglichkeit tritt nun bereits bei dem Auftreten des nach dem letzten Schema entstehenden ersten saureren Salzes, des Kaliumtrimolybdates, ein, welches im Gegensatze zu dem entsprechenden Natronsalz sehr schwer löslich ist. Es wird sich also ausscheiden, es wird Arsensäure zurückbleiben und Kaliumarsenat gebildet werden, was vollständig mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt, während bei dem Versuche, die Natronverbindung zu gewinnen, wegen der leichteren Löslichkeit des Trimolybdates eine derartige Störung der Reaktion nicht eintreten kann.

Aber nicht im reinen Zustande scheidet sich das weisse, ein feines Magma bildende Kaliumtrimolybdat bei der Bildung der Kaliverbindung aus, sondern verbunden mit saurem Arsenat als Doppelsalz:

Wie oben auseinander gesetzt, kann das Monokaliumarsenat mit Kaliumhydromolybdat sich unter Wasserabspaltung zu einem Körper

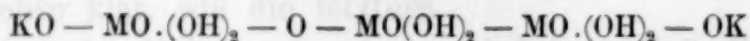


von der Zusammensetzung  $\text{OAsOH}$  vereinigen; statt des letzteren



kann man sich auch jede andere Molybdänverbindung, die noch Hydroxylgruppen enthält, denken. Auch diese wird sich mit dem Arsenat zu einem Körper, dessen einer Teil nur ein anderer ist, verbinden können, und je mehr verschiedene wasserstoffhaltige Molybdate bekannt sein werden, desto größer wird auch die Anzahl der aus Monokaliumarsenat möglichen Kondensationsprodukte sein.

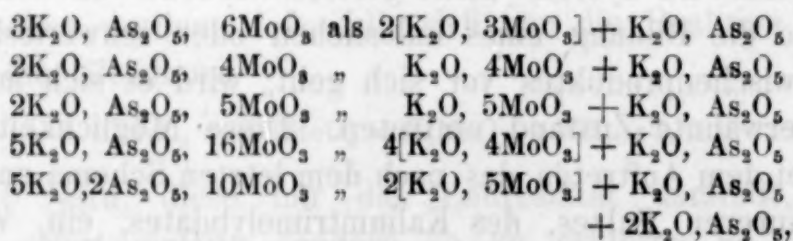
Nun ist es wohl unzweifelhaft, daß ein Teil des Wassergehaltes des Kaliumtrimolybdats oder das gesamte Wasser als Hydroxylwasserstoff vorhanden ist, und daß der Körper von der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3 + 3\text{aq}$  die Konstitution



oder eine solche, wo ein Teil des Wassers als Hydroxylwasserstoff vorhanden ist, hat, und damit ist auch die Möglichkeit gegeben, daß er mit Kaliumarsenat unter Wasserabspaltung zusammentreten kann.

#### Die auftretenden weissen Zwischenprodukte

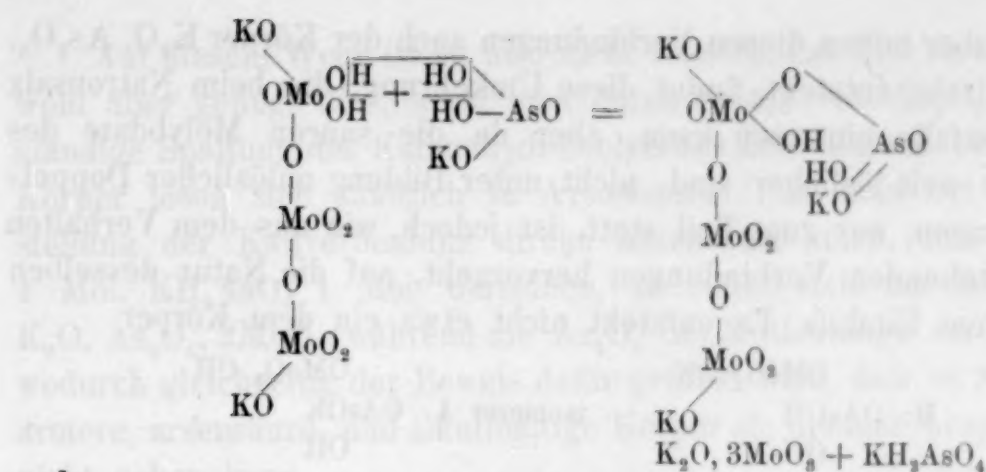
sind nun in der That Doppelsalze von verschiedenen sauren Molybdaten mit Kaliumarsenat denn es kann betrachtet werden:



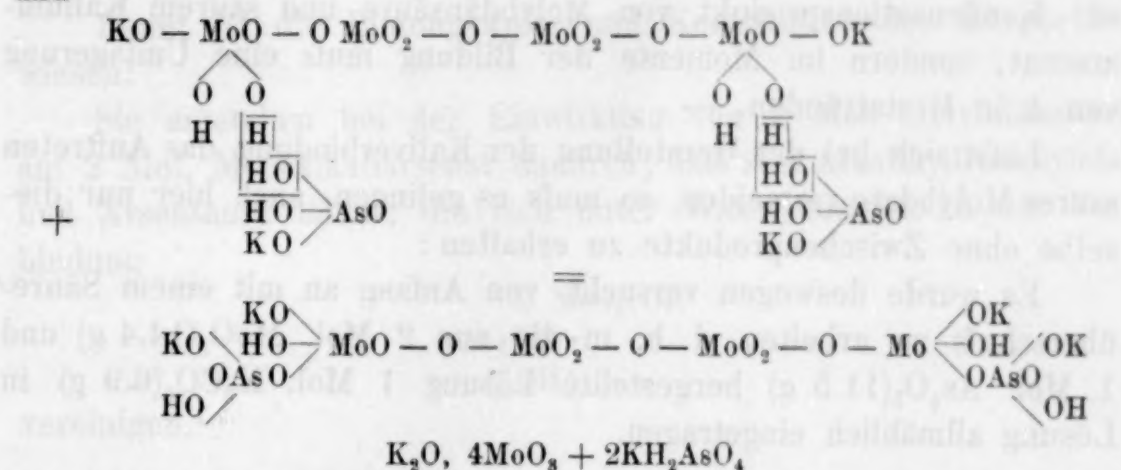
Verbindungen, welche man sich unter Berücksichtigung der obigen Darlegung nicht als Molekularverbindungen zu denken hat, sondern die atomistisch aufzufassen sind<sup>1</sup>, so etwa die beiden ersten als:

<sup>1</sup> In derselben Weise lassen sich nun auch die früher beschriebenen Wolfram- und Molybdänvanadate, ferner die Körper  $2\text{R}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_5$ , die Purpleophosphorvanadate und zahlreiche Mineralien, besonders Silikate, nicht mehr als Molekularverbindungen, sondern atomistisch auffassen. Ich führe dies in späteren Arbeiten zum Teil in Gemeinschaft mit den Herren K. MICHAELIS und Löwy weiter aus.





und

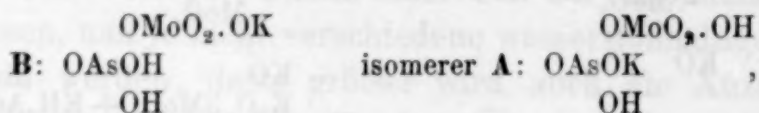


Für die Doppelsalznatur der Körper spricht ihre S. 343 nachgewiesene leichte Zersetzbarkeit mit Wasser — auf die wohl auch manche der obigen aus den Analysenresultaten abgeleiteten unwahrscheinlichen Formeln zurückzuführen sein werden —, für ihr Zustandekommen in dem gedachten Sinne der Umstand, daß sie sich bei einer gewissen Konzentration plötzlich aus der klaren Lösung abscheiden und, nachdem sie von derselben getrennt sind, ihre Löslichkeit eingebüßt haben.<sup>1</sup>

Sie und das anscheinend unzersetzte Kaliumarsenat legen Zeugnis dafür ab, daß sich die Reaktion in der That umkehrt, und daß die abweichenden Erscheinungen bei der Bildung der Kaliverbindung darin ihren Grund haben, daß die freie Arsensäure von der direkten Wirkung der Molybdänsäure auf das Arsenat, das anscheinend unzersetzte Arsenat von derjenigen der Arsensäure auf das Molybdat und die weißen Zwischenprodukte von der Kondensation der sauren Molybdate mit Arsenat herrühren.

<sup>1</sup> Dieselben Körper entstehen, wenn man  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  im Verhältnis 1:2:1 zusammenbringt oder erst 1 Mol.  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  kocht und diese Lösung in das Alkali einträgt.

Da aber neben diesen Verbindungen auch der Körper  $K_2O$ ,  $As_2O_5$ ,  $2MoO_3$  direkt entsteht, findet diese Umkehrung, die beim Natronsalz wohl ebenfalls eintreten kann, aber da die sauren Molybdate des Natriums weit löslicher sind, nicht unter Bildung unlöslicher Doppelverbindungen, nur zum Teil statt, ist jedoch, wie aus dem Verhalten der entstehenden Verbindungen hervorgeht, auf die Natur desselben von keinem Einfluß. Es entsteht nicht etwa ein dem Körper



ein Kondensationsprodukt von Molybdänsäure und saurem Kaliumarsenat, sondern im Momente der Bildung muß eine Umlagerung von A in B stattfinden. —

Läßt sich bei der Herstellung der Kaliverbindung das Auftreten saurer Molybdate vermeiden, so muß es gelingen, auch hier nur dieselbe ohne Zwischenprodukte zu erhalten:

Es wurde deswegen versucht, von Anfang an mit einem Säureüberschuß zu arbeiten, d. h. in die aus 2 Mol.  $MoO_3$  (14.4 g) und 1 Mol.  $As_2O_5$  (11.5 g) hergestellte Lösung 1 Mol.  $K_2CO_3$  (6.9 g) in Lösung allmählich eingetragen.

Erst nach dem Erkalten wurden aus der klaren Lösung zwei Ausscheidungen des weißen Pulvers, dann größere Mengen der Verbindung  $K_2O$ ,  $As_2O_5$ ,  $2MoO_3$ , als bei dem entsprechenden Versuch V, darauf Arsensäure erhalten.

#### Zusammensetzung der weißen Produkte.

Anschufs	Angewendete Substanz	Erhalten	in Prozent	Verhältnis	
I	0.4685 g	0.1442 Pt	14.85 $K_2O$	0.1577	2.25
	0.6390 g	0.1502 $Mg_2As_2O_7$	16.16 $As_2O_5$	0.0702	1
	0.6866 g	0.1289 $H_2O$	18.77 $H_2O$	1.043	14.85
			50.24 $MoO_3$	0.349	4.97
II	0.3647 g	0.1180 Pt	15.59 $K_2O$	0.1658	2.19
	0.5973 g	0.1384 $Mg_2As_2O_7$	17.35 $As_2O_5$	0.0754	1
	0.4101 g	0.0671 $H_2O$	16.36 $H_2O$	0.9088	12.05
			50.70 $MoO_3$	0.3520	4.668

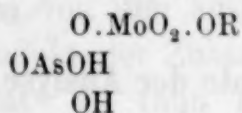
In der Zusammensetzung bis auf den Wassergehalt übereinstimmend mit V A II.



Auf diesem Wege ist es also nicht möglich, das Ziel zu erreichen, wohl aber gelingt dies, wenn man durch Zusatz von  $\text{As}_2\text{O}_5$  die vollständige Spaltung des Kaliumhydromolybdats herbeiführt. Die weissen Körper lösen sich sämtlich in Arsensäure: fügt man bei der Darstellung der Kaliverbindung direkt Arsensäure hinzu, und zwar auf 1 Mol.  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  1 Mol. derselben, so bildet sich nur der Körper  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{MoO}_3$ , während die  $\text{As}_2\text{O}_5$  als Mutterlauge zurückbleibt, wodurch gleichzeitig der Beweis dafür geführt wird, dafs es molybdänärmere, arsensäure- und alkalihaltige Körper als die hier besprochenen nicht geben kann. —

Damit ist die Bildungsweise und Konstitution der Körper bewiesen:

Sie entstehen bei der Einwirkung von 2 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. Monoalkaliarsenat dadurch, dafs sich Alkalihydromolybdat und Arsensäure bildet, die sich unter Wasseraustritt zu der Verbindung



vereinigen.<sup>1</sup>

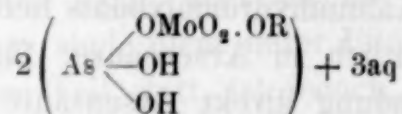
<sup>1</sup> Die bisher gemachte Annahme, dafs ein Molekül Wasser in den Verbindungen fester gebunden ist, wird durch die folgenden Ermittlungen bestätigt:

Natronverb. $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ , $2\text{MoO}_3 + 5\text{aq}$	Kaliverb. $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{As}_2\text{O}_5$ , $2\text{MoO}_3 + 5\text{aq}$
erhalten als zweiter Anschufs des Versuches XX;	erhalten als fünfter Anschufs des Versuches VC;
enthält 13.79% $\text{H}_2\text{O} = 5$ Mol.	enthält 11.70% $\text{H}_2\text{O} = 5$ Mol.
1 Mol. entspricht einem Verlust von 20%.	1 Mol. entspricht einem Verlust von 20%.

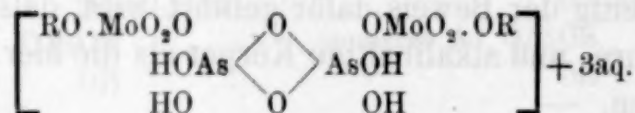
	Erhitzungs- temperatur	
57.71%	100°	61.85 = 3 Mol.
60.70% = 3 Mol.	120°	72.61
61.93	140°	76.49
62.05	160°	76.50
64.07	180°	80.47
81.83	200°	80.73
88.14	220°	85.82
92.74	240°	87.39
95.98	260°	90.72
97.33	280°	92.39
97.64	300°	93.12
98.00	350°	94.23

Das letzte Molekül ist bei beiden Verbindungen noch nicht bei 350° entwichen.

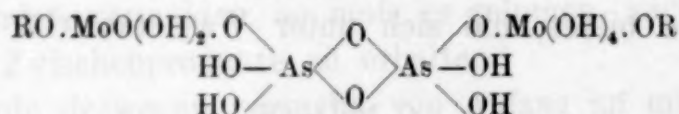
Da aber sowohl Kali- wie Natronverbindungen mit 5 Mol, Wasser krystallisieren, muß die Formel derselben als



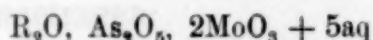
geschrieben werden. Auch dies ist aber atomistisch, wie folgt, auszudrücken:



welche Formel gestattet, die 3 Mol. Wasser gleichfalls nicht als molekular gebunden zu betrachten, sondern in die Konstitution in folgender Weise hineinzuziehen:



Die lediglich die Resultate der Analyse wiedergebende empirische Formel



ist also so zu einer atomistischen umgestaltet worden, welche der Bildungsweise und den Reaktionen der Körper, die man als Alkaliarsenomonomolybdate bezeichnen kann, Rechnung trägt, sowie die Bindung des gesamten Wassers zum Ausdruck bringt. —

Es wird nun in die Erörterung der Frage,

ob dieselben als Salze einer Arsenomonomolybdänsäure zu betrachten sind,

einzutreten sein.

Wie aus dem Versuche No. X, C und D, hervorgeht, gelingt es nicht, durch Einwirkung von weniger als 6 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. Arsensäure eine molybdänärmere Verbindung als  $\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$  zu isolieren. Die Molybdänsäure löst sich wohl auf, aber beim Verdunsten der erhaltenen Verbindung entstehen gummiartige amorphe Massen, die ein Gemenge von freier Arsensäure und Hexasäure darstellen (Versuch X, D).

Die oben erörterte Bildungsweise der Verbindungen, ihre Auffassung als Kondensationsprodukt von Alkalihydromolybdat mit Arsensäure, ihre Reaktionen, die mit denen der Komponenten vollständig übereinstimmen, läßt nun eine derartige Annahme der Existenz einer



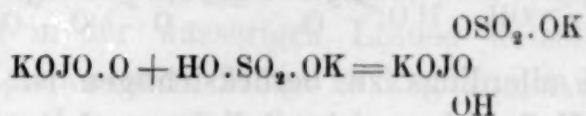
besonderen Säure auch vollständig überflüssig erscheinen, was allerdings mit den bisherigen Ansichten, wie schon in der Einleitung hervorgehoben, gänzlich im Widerspruch steht.

So betrachtet z. B. BLOMSTRAND die aus Kaliumpyrosulfat und -jodat oder aus letzterem und viel überschüssiger Schwefelsäure entstehende längst bekannte, von MARIGNAC ihrer wahren Natur nach erkannte Verbindung

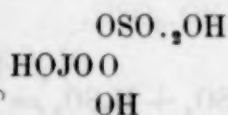


als das Salz einer nicht isolierbaren Sulfatojodsäure oder Jodatoschwefelsäure, deren Konstitution, wie folgt, abgeleitet wird:

Nach der BLOMSTRANDSchen Hydrattheorie geht die Zusammenlagerung beider Salze derart vor sich:

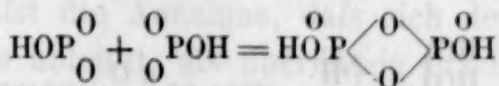


wodurch, wie ersichtlich, die von ihm ausgesprochene Ansicht, „dafs man es hier mit einem Produkt der Zusammenlagerung von Kaliumjodat und Kaliumhydrosulfat“ zu thun habe, vollständig verdeckt wird und ausgedrückt werden soll, dafs der Körper als das Kaliumsalz einer dreiatomigen und zweibasischen Säure von folgender Konstitution

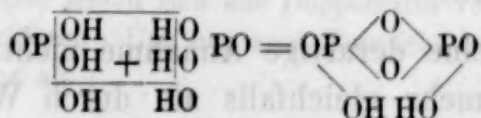


zu betrachten ist. —

Aber die Bildung des Körpers kann auch in anderer Weise erklärt werden: Die von BLOMSTRAND als Polymerisation aufgefasste Bildung der Dimetaphosphorsäure braucht nicht, wie von ihm, als Anhydridreaktion im Sinne der Gleichung



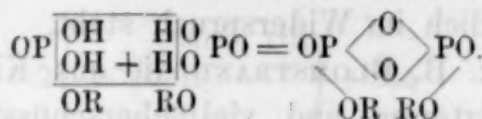
betrachtet zu werden, sondern kann als Kondensationsvorgang:



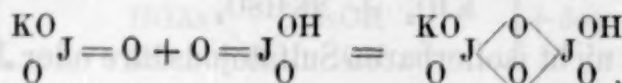
angesehen werden<sup>1</sup>. Die Formel bleibt also dieselbe, der Weg ihrer

<sup>1</sup> Ich habe schon oben angedeutet, dafs mir der Vergleich der Bildung der polymeren Metaphosphate mit der Polymerisation des Acetaldehyds nicht zutreffend erscheint. — In dieser Auffassung würde dieselbe derjenigen der Diglycolsäure aus Glycolsäure entsprechen.

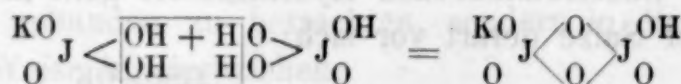
Bildungsweise ist jedoch ein anderer, und die letztere entspricht erst dann vollständig derjenigen der Dimetaphosphate



In analoger Weise läßt sich die Bildung der sauren Jodate nun auch, nicht wie von BLOMSTRAND geschehen, durch direkte Aneinanderlagerung

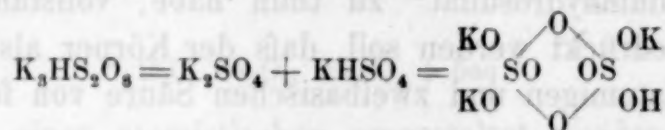


sondern auch als Kondensation

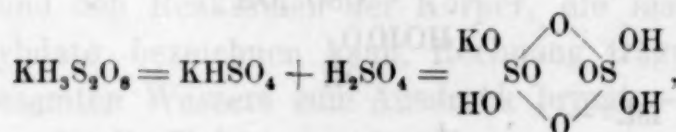


betrachten, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß eine Verbindung  $\text{KJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  bisher nicht isoliert wurde.<sup>1</sup>

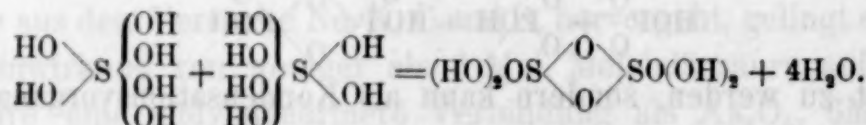
Nun lassen sich, wie MICHAELIS gezeigt hat,<sup>2</sup> in ähnlicher Weise die sauren Sulfate erklären; so ist



und



Formeln, die nach MICHAELIS darstellen sollen, daß es sich hier um Salze einer besonderen Säure handelt, die, wie IRA REMSEN ausgeführt hat,<sup>3</sup> aus der normalen Säure durch Wasseraustritt in folgender Weise entsteht:



Aber auch hier ist eine derartige Annahme nicht notwendig: Man kann die Körper vielmehr gleichfalls als durch Wasseraustritt entstandene Kondensationsprodukte der Komponenten betrachten, und

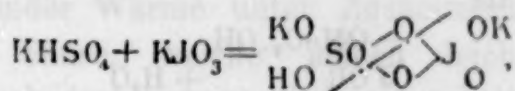
<sup>1</sup> Wohl aber  $2\text{KJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>2</sup> GRAHAM-OTTO, Lehrbuch V. Aufl., 2, 1; 717.

<sup>3</sup> Lehrbuch der anorganischen Chemie 260.

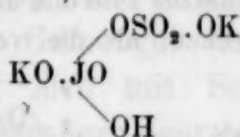


wenn man nun einerseits für Jodsäure und Jodate, andererseits für Schwefelsäure und Sulfate analoge Annahmen macht, so liegt nichts näher, als dies auch für die beiden verschiedenen Säuren und deren Salze zu thun, und Bildung wie Formel des „Kaliumjodatosulfats“ folgender maßen zu schreiben:

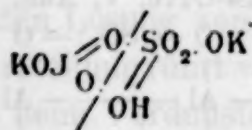


d. h. den Körper wohl als ein Doppelsalz von Kaliumhydrosulfat und Kaliumjodat zu betrachten, ihn aber doch, wie in der Einleitung schon als möglich bezeichnet, nicht mehr als Molekularverbindung, sondern atomistisch aufzufassen.

Diese Formel des fertig gebildeten Körpers steht nicht im Widerspruch mit dem in der wässerigen Lösung desselben eintretenden Zerfall in die Komponenten, bringt es klar zum Ausdruck, daß die Reaktionen in der Lösung dieselben sein müssen, wie die der zum Doppelsalz zusammengetretenen Bestandteile, kurz, entspricht in jeder Beziehung der OSTWALDSchen Definition der wahren Doppelsalze. Sie läßt sich ferner, trotz atomistischer Schreibweise des Doppelsalzes, so teilen, daß jeder Komponent für sich bekannt ist — wie durch die Linie oben angedeutet —, was für die Formel

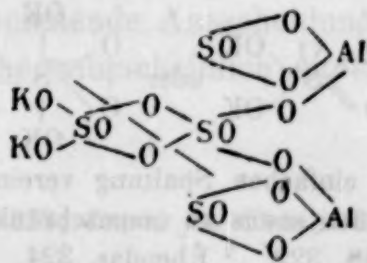


nicht unmittelbar, sondern erst durch die Umlagerung

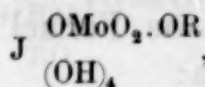


möglich ist, und läßt die Annahme, daß sich der Körper von einer Jodatoschwefelsäure ableitet, als überflüssig erscheinen.<sup>1</sup> —

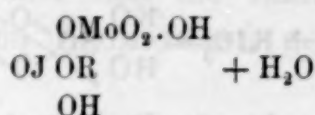
<sup>1</sup> In gleicher Weise lassen sich alle Doppelsalze von Sauerstoffsäuren mehrwertiger Elemente erklären: Um nur zwei Beispiele herauszugreifen, stellt sich die Formel des Alauns als



Auch die hier besonders wegen der Analogie mit den Arsensäureverbindungen in Betracht kommenden Körper  $R_2O$ ,  $J_2O_5$ ,  $2MoO_3 + 4H_2O$ , die nach meiner Auffassung als

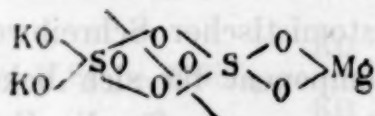


nach BLOMSTRAND als

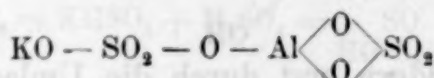


zu betrachten sind, leiten sich nach letzterem von einer „Molybdatojodsäure“ ab, „deren Formel als  $H_2 \cdot O_2 \cdot JO \cdot O \cdot MoO_2 \cdot OH$  oder  $H_3 \cdot O_3 \cdot JMoO_4$ , also als ein vollständiges Analogon der Sulfatojodsäure mit dem einzigen Unterschiede, daß sie, gleich wie diese dreiatomig, gegenüber Alkalimetallen nicht zwei-, sondern einbasisch wirkt, zu betrachten ist“. <sup>1</sup> Hier soll die freie Säure darstellbar sein: <sup>2</sup>

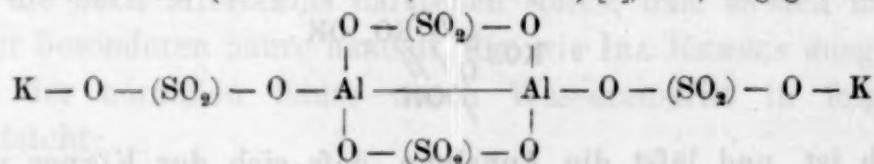
die des Kaliummagnesiumsulfates als



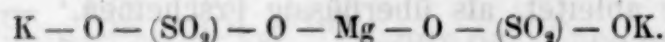
dar, welche Formeln jedenfalls einfacher sind und dem Verhalten der Doppelsalze in wässriger Lösung besser entsprechen, als die von BLOMSTRAND (s. Einleitung) vorgeschlagene



und die von HORSTMANN (GRAHAM-OTTO, V. Aufl. 1, [2], 315) angegebenen:

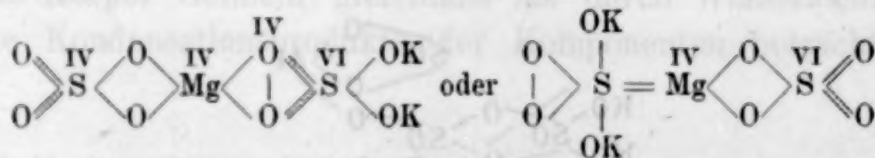


und



Die letzteren müßten eine einschneidende Umlagerung in der Lösung verlangen.

Zwei von WÜRTZ (*La théorie atomique* [1879], Appendice, Note II) vorgeschlagene Formeln



würden sich zwar mit einer einfachen Spaltung vereinigen lassen, machen aber vom Wechsel der Valenz einen etwas zu unumschränkten Gebrauch.

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. 148, 322. <sup>2</sup> Ebendas. 324.



„Die beste Darstellungsmethode ist die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in berechneter Menge auf ein Gemisch von Baryummolybdat (am besten ein wenig im Überschufs) und Baryumjodat (oder weniger sicher freier Jodsäure) nach dem im Kaliumsalze gegebenen Verhältnisse von  $1\text{MoO}_3$  auf  $1\text{HOJO}_2$ . Nach kurzem Digerieren bei gelinder Wärme unter Zusammenreiben erhält man eine Lösung der Säure, welche jedoch leicht milchig durchs Filter geht und schwierig ganz klar zu erhalten ist. Bisweilen kommt es vor, daß schon beim Digerieren, mag es zu lange fortgesetzt sein, oder mögen andere Ursachen wirken, eine plötzliche Zersetzung eintritt unter starker Fällung von schleimiger Molybdänsäure. Die klare Lösung kann wenigstens in kleineren Mengen ohne merkbare Zersetzung bei Wasserbadwärme abgedampft werden. Völlig eingetrocknet, bildet sie eine gelbliche durchscheinend harzähnliche, spröde Masse, die sich äußerst leicht in Wasser löst und an der freien Luft binnen kurzem zu klaren Tröpfchen zerfließt. In geschlossener Flasche verwahrt, kann die Lösung jahrelang die auszeichnenden Eigenschaften als Fällungsmittel beibehalten.“

In dieser, der Wichtigkeit wegen, wörtlich angegebenen Darstellungsmethode — und dasselbe gilt von allen analogen — liegt jedoch nicht die geringste Gewähr dafür vor, daß in der Lösung eine Verbindung, und kein Gemenge, vorhanden ist, da, wenn man molybdänsauren Baryt für sich mit Schwefelsäure zersetzt, die sogenannte lösliche Molybdänsäure entsteht, welche GRAHAM unter seinen Kolloidsubstanzen anführt und durch Dialyse einer mit Salzsäure im Überschufs versetzten Lösung von Natriummolybdat erhielt.<sup>1</sup>

Der erstere Weg der Darstellung rührt von ULLIK her. Nach seinen Angaben<sup>2</sup> giebt die Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure die lösliche Molybdänsäure im festen Zustande als „durchsichtige amorphe Masse.“ „Kurz nach ihrer Darstellung ist sie in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Nach längerem Aufbewahren löst sie sich in kaltem Wasser fast gar nicht, bei sehr gelindem Erwärmen aber erfolgt vollständige Lösung. Auf dem Wasserbade läßt sich die Lösung der Säure nicht unverändert eindampfen; es beginnt bald eine reichliche, mit steigender Konzentration rasch zunehmende Ausscheidung einer weißen pulverförmigen Substanz, welche wahrscheinlich ein schwer lösliches Hydrat der Molybdänsäure ist.“

<sup>1</sup> *Journ. chem. soc.* 2, 318; *Journ. pr. Chem.* 96, 355.

<sup>2</sup> L. c S. 33, 34.

Man sieht sofort, wie analog sich die beiden Lösungen verhalten, und es ist nun klar, daß, gleichgültig ob 2 oder 100 Mol. molybdänsauren Baryts bei Gegenwart von 1 Mol. Baryumjodat durch die berechnete Menge Schwefelsäure zersetzt werden, jedenfalls eine Lösung erhalten wird, welche 2 bis 100 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. Jodsäure enthält, und ein Rückstand, dessen Analyse selbstverständlich die Komponenten in dem angewandten Atomverhältnis zeigt. Ist derselbe nicht kristallisiert oder zeigt er nicht bestimmte von denen der Komponenten abweichende Eigenschaften, so hat man kein Recht, auf die Existenz einer freien Säure zu schließen, muß vielmehr annehmen, daß ein Gemenge vorliegt.

Wohl kann ein solches Gemenge, z. B. eine Lösung, welche 1 Mol. Jodsäureanhydrid auf 2 Mol. Molybdänsäure enthält, beim Versetzen mit 1 Mol. Basis die Verbindungen  $R_2O$ ,  $J_2O_5$ ,  $2MoO_3$  ergeben, aber dies ist auch keine Gewähr dafür, daß in ihr die freie „komplexe“ Säure vorlag, denn die Bildung des Körpers kann darauf zurückgeführt werden, daß Alkalihydromolybdat entsteht, welches sich mit Jodsäure in der angegebenen Weise kondensiert. —

Ebenso wie bei diesen Verbindungen liegt nun, wie angeführt, die Sache bei den neu aufgefundenen analogen Arsenverbindungen. Man hat keine Veranlassung, sie als Salze einer komplexen, nicht-darstellbaren Arsenomonomolybdänsäure aufzufassen; dies könnte jedoch geschehen, falls man aus den Lösungen, die Jodsäure oder Arsensäure und Molybdänsäure enthalten, wohl definierte, z. B. krystallisierte Doppelsäuren isolieren kann, ein Fall, der bei den jetzt zu besprechenden

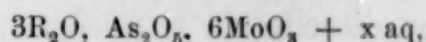
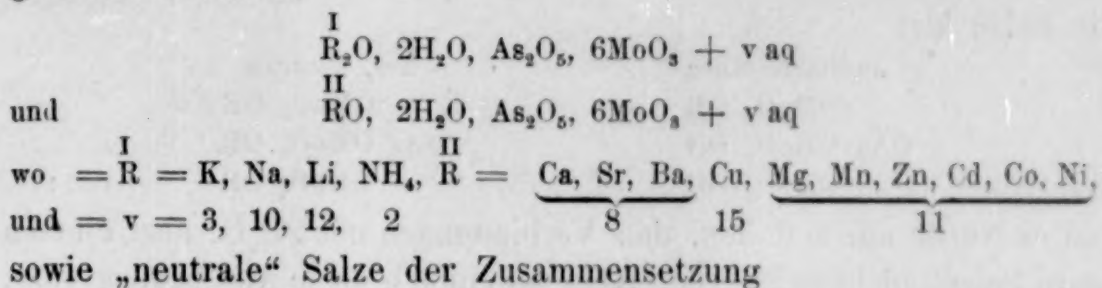
#### Verbindungen mit 6 Mol. Molybdänsäure zutrifft.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Wenn BERG seinen Chromatojodaten die Konstitution  $\begin{array}{c} \diagup OJO_2 \\ CrO_2 \\ \diagdown OR \end{array}$  giebt, so trägt diese Formel allerdings dem von ihm angegebenen Zerfall in Chromat, Jod und Sauerstoff beim Erhitzen der Verbindungen vollständig Rechnung, da jede Formel, die das Alkali an den Rest der Jodsäure gebunden enthält, infolge dieses Zerfalles ausgeschlossen ist: dann müßte  $Cr_2O_3$ , O und KJ gebildet werden.

Die zugehörige, von BERG isolierte, übrigens schlecht charakterisierte, freie Säure wird dann  $\begin{array}{c} \diagup OJO_2 \\ CrO_2 \\ \diagdown OH \end{array}$ , wogegen allerdings, da wir kein Hydrat der

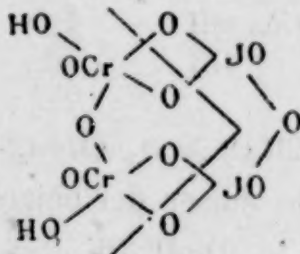


Von diesen giebt PUFÄHL der sogenannten freien Säure die Formel  $3\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 6\text{MoO}_3 + 15\text{aq}$ , was bezeichnen soll, daß dieselbe, wie die Arsensäure, dreibasisch und imstande ist, verschiedene Reihen von Salzen zu bilden, nämlich solche der allgemeinen Formel

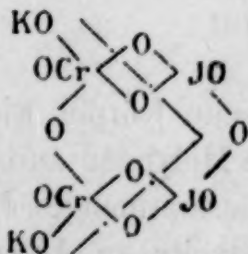


wo  $\text{R} = \text{K}, \text{Na}, \text{Ag}$ ;  $x$  nicht angegeben ist. —

Chromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  kennen, Bedenken geltend zu machen sind. Entweder liegt auch hier ein Gemenge vor, oder die freie Säure ist unter Verdoppelung der Formel als

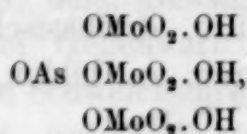


also als Dichromsäure und Jodsäure zu betrachten, womit wenigstens die von OSTWALD in der wässrigen Lösung der Chromsäure nachgewiesene Existenz des Hydrates  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  übereinstimmen würde (*Zeitschr. physik. Chem.* **3**, 78): Dann wären die „Salze“ Kondensationsprodukte von Dichromaten und 1 Mol. Jodsäureanhydrid

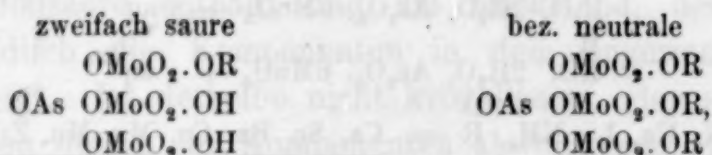


Eine Bestätigung dieser Ansicht erblicke ich darin, daß in von mir dargestellten Körpern, die neben Basis Chromsäure und Arsensäure enthalten, stets  $\text{K}_2\text{O} : \text{CrO}_3 = 1 : 2$  ist, sich also so verhalten, wie in dem  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , daß aber mehrere Mol. Bichromat in der Verbindung vorhanden sind, so z. B. in dem Körper  $2\text{K}_2\text{O}, 4\text{CrO}_3, \text{As}_2\text{O}_3$ . Über diese und ähnliche Körper, die Schwefelsäure und Arsensäure enthalten, soll später in Gemeinschaft mit Herrn MOZKIN berichtet werden.

Nach den bisherigen Anschauungen über derartige Körper würde man einfach die „Säure“ sich denken müssen als:

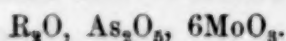


die Salze als:

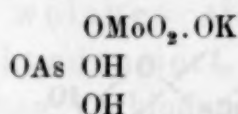


und es würde nur auffallen, daß Verbindungen mit  $2\text{R}_2\text{O}$ , also einfach saure Salze, nicht existieren. Aber so einfach diese Anschauung wäre, so ungerechtfertigt ist dieselbe:

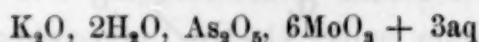
### Konstitution der Verbindungen



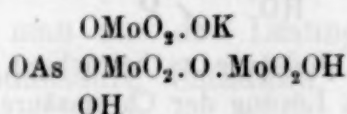
Wenn, wie in Versuch III. nachgewiesen, durch Kochen des Kaliumarsenomonomolybdates mit Molybdänsäure — also aus



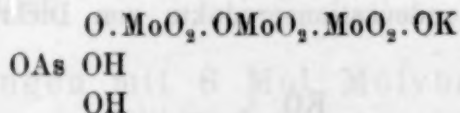
die Verbindung



entsteht, so kann dieselbe außer der obigen und etwa der folgenden

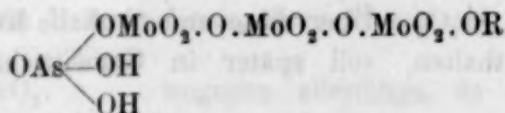


auch die Konstitution



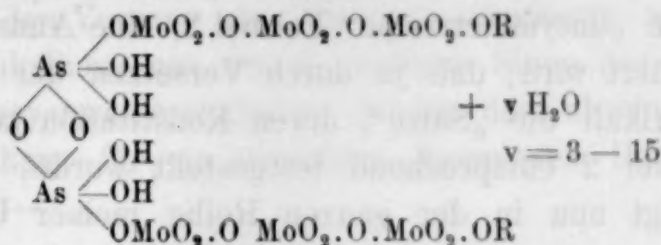
haben.

Da nun der vorliegende Körper wieder beim Erhitzen, analog der Monoverbindung, keine Molybdänsäure abgibt, wohl aber arsenige Säure bildet, kann die Gesamtmenge der ersteren auch hier nur einerseits an Kali, andererseits an Arsensäure gebunden sein. Da er ferner nach den Untersuchungen PUFÄHLS 2 Mol. Konstitutionswasser enthält, kommt ihm — und allen analog zusammengesetzten Körpern aus denselben Gründen — die Konstitutionsformel

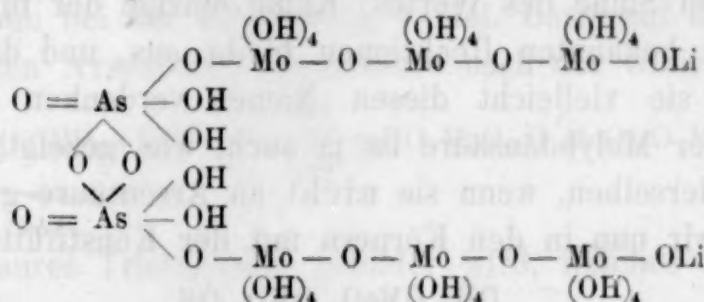




zu und da von den dreizehn dargestellten Verbindungen acht eine ungrade Anzahl von Wassermolekülen enthalten, muß auch hier die Formel verdoppelt geschrieben werden, also



Auch hier ist es nun möglich, durch Annahme von an das Molybdän, natürlich nur sehr locker, gebundenen Hydroxylgruppen das sonst als molekular gebundene sogenannte Krystallwasser mit in die eigentliche Konstitution hineinzuziehen: Die Maximalzahl der so unterzubringenden Wassermoleküle beträgt  $12(6\text{O}_2 = 24\text{HO})$ . Die mit 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisierende Lithionverbindung wäre also

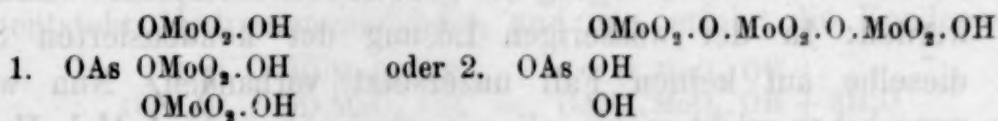


und die übrigen Verbindungen mit geringerem Wassergehalt sind in ähnlicher Weise, nur mit teilweiser Substitution des an Molybdän gebundenen Säuresauerstoffs durch Hydroxylgruppen, aufzufassen. Nur die mit 15 Mol. Wasser krystallisierende Kupferverbindung enthält 3 Mol. desselben molekular gebunden.<sup>1</sup>

Für

Die sogenannte freie Säure

wäre nun entweder die Formel



möglich.

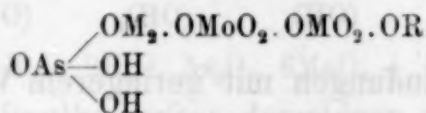
Experimentell läßt sich die Frage nicht entscheiden, aber es ist wahrscheinlich, daß wie durch Kochen der normalen Molybdate mit Molybdänsäure Lösungen erhalten werden, die 3 Mol. der Säure,

<sup>1</sup> Falls man sich nicht auch diese drei Moleküle wie auf S. 398 auseinanderzusetzen gebunden denkt.

also Trimolybdate mit dem Atomkomplex —  $\text{OMoO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{O}$  — enthalten,<sup>1</sup> auch hier sich die Molybdänsäure dort anlagert, wo bereits einmal Anlagerung stattgefunden hat. Dies spricht für die „unsymmetrische“ Formel 2, eine Annahme, die noch dadurch gestützt wird, daß ja durch Versetzen der „freien Säure“ mit 1 Mol. Alkali die „Salze“, deren Konstitution ja experimentell als der Formel 2 entsprechend festgestellt wurde, entstehen.<sup>2</sup> —

Hier liegt nun in der ganzen Reihe meiner Untersuchungen über die sogenannten komplexen Verbindungen der erste Fall vor, daß eine gut charakterisierte freie „Säure“ zu analog zusammengesetzten Alkali- etc. Verbindungen existiert. Aber diese, Arsensäure und 3 Mol. Molybdänsäure enthaltende, Verbindung ist ein Kondensationsprodukt aus ersterer und Trimolybdänsäure, eine „kondensierte“ Arsenotrimolybdänsäure und keine „komplexe“ Säure im OSTWALDSchen Sinne des Wortes: Keine einzige der für die beiden Komponenten bekannten Reaktionen bleibt aus, und der eine Umstand, dem sie vielleicht diesen Namen verdanken könnte, die Löslichkeit der Molybdänsäure ist ja auch, wie gezeigt, dann eine Eigenschaft derselben, wenn sie nicht an Arsensäure gebunden ist.

Haben wir nun in den Körpern mit der Konstitution



Salze dieser kondensierten Säure zu erblicken? Meines Erachtens nicht! Sie sind, wie diese ein Kondensationsprodukt von Arsensäure mit Trimolybdänsäure, Kondensationsprodukte von Arsensäure mit Trihydromolybdaten.

Zwar giebt die Lösung der kondensierten Säure bei der Behandlung mit Basen diese Verbindungen, aber dieser Vorgang braucht nicht als Neutralisationsvorgang des ganzen Säurekomplexes betrachtet zu werden: In der wässrigen Lösung der kondensierten Säure ist dieselbe auf keinen Fall unzersetzt vorhanden. Nun wissen wir zwar schon nicht mehr, ob wir es in ihr mit 1 Mol.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  und 1 Mol. Trimolybdänsäure  $\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  oder mit 1 Mol. ersterer und 3 Mol. Molybdänsäure  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  zu thun haben, auf jeden Fall wird jedoch beim Zufügen der Basis bei der überwiegenden Menge der Molybdänsäure zunächst Trimolybdat gebildet

<sup>1</sup> ULLIK, l. c. 16.

<sup>2</sup> Methode deren Darstellung nach PUFÄHL.



werden, worauf sich dieses mit der Arsensäure zu Alkaliarsenotrimolybdaten kondensiert. In der wässrigen Säure ein komplexes Radikal  $\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$ , welches durch die Basen neutralisiert wird, anzunehmen, den Vorgang also etwa so aufzufassen, wie die Bildung des Ferrocyankaliums aus der in wahren Sinne des Wortes „komplexen“ Ferrocyanwasserstoffsäure, ist bei dem absoluten Ausbleiben jedes Anzeichens für ein derartiges komplexes Radikal durchaus unzutreffend. —

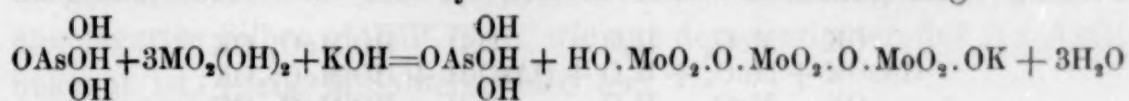
Auch die

Natur der Körper  $3\text{R}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$

bietet nun für die Erklärung keine Schwierigkeiten:

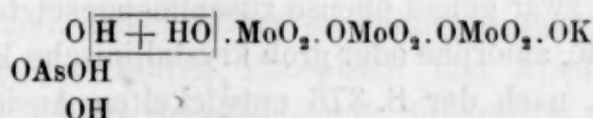
PUFAHL erhielt die unlösliche Kali- und Natronverbindung durch Zufügen von 6 Mol. KOH zu 1 Mol. „freier Säure“  $3\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$ .

Wie nun bei der Einwirkung 1 Mol. Basis auf die Lösung der kondensierten Arsenotrimolybdänsäure nach der Gleichung

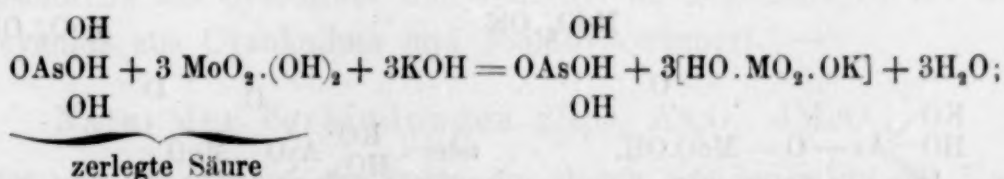


zerlegte Säure

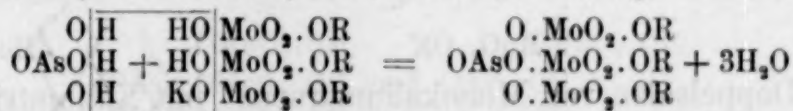
zunächst saures Trimolybdat gebildet wird, welches sich dann kondensiert



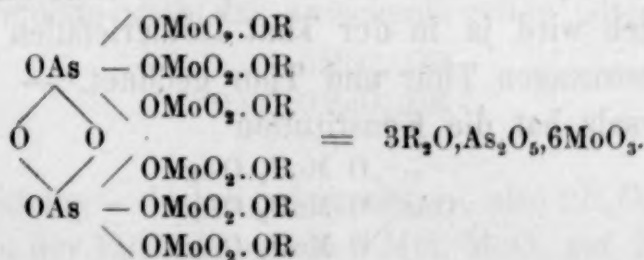
so findet bei der Einwirkung von 3 Mol. zunächst folgender Vorgang statt:



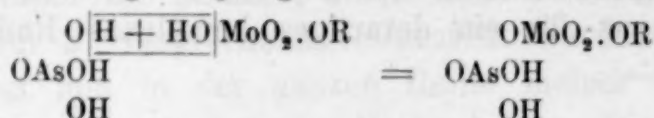
es entsteht Hydromonomolybdat, und nun erfolgt die Kondensation



oder verdoppelt zu:

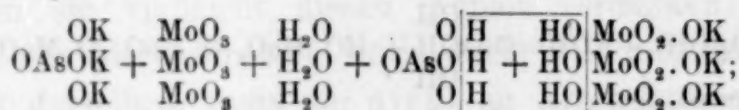


Wir haben es also in diesen Verbindungen nicht etwa, wie oben als möglich bezeichnet, mit den neutralen Salzen einer symmetrischen „komplexen“ Säure  $\text{OAs}(\text{OMoO}_2.\text{OH})_3$  zu thun, sondern mit Kondensationsprodukten aus 1 Mol. Arsensäurehydrat und 3 Mol. Monohydromolybdat mit „Trialkaliarsenomonomolybdaten“, die in ihrer Entstehung vollständig derjenigen der Alkaliarsenomonomolybdaten



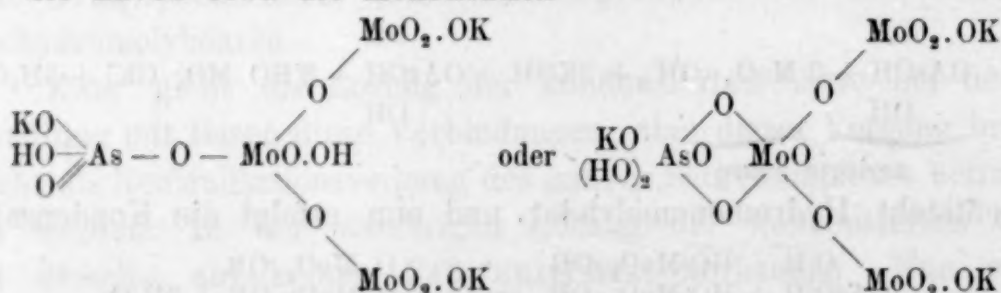
entsprechen: Die Arsensäure vermag sich nicht nur mit einem, sondern auch mit 3 Mol.  $\text{RHMbO}_4$  zu kondensieren.

Körper derselben Zusammensetzung entstehen aber auch noch, wie im experimentellen Teile gezeigt, auf ganz anderem Wege: Wenn z. B. in Versuch XIX. aus 1 Mol.  $\text{K}_3\text{AsO}_4$  und 3 Mol.  $\text{MoO}_3$  eine gleichfalls mikrokrySTALLINISCHE Verbindung  $3\text{R}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$  entsteht, so läßt sich ihr die gleiche Konstitution gemäß folgender Bildungsweise geben:



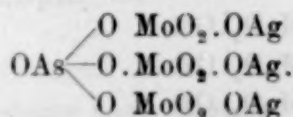
wenn aber, wie bei der Einwirkung von 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 2 Mol.  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  oder bei derjenigen von 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 1 Mol.  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  zwar genau ebenso zusammengesetzte, aber äußerlich ganz verschiedene, amorphe oder grob krySTALLINISCHE Körper entstehen, so müssen diese, nach der S. 376 entwickelten Ansicht sich bildend, als Isomere zu jener betrachtet werden.

Sie haben etwa die Konstitution



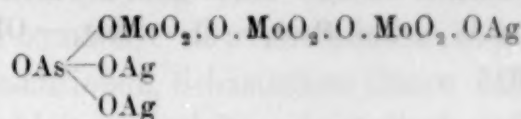
und sind Doppelsalze von Monokaliumarsenat mit Kaliumtrimolybdat; Durch die gegebene Kondensationstheorie von mehrbasischen Säuren und deren Salzen wird ja in der That Isomeriefällen anorganischer Verbindungen sozusagen Thür und Thor geöffnet. —

Das Silbersalz hat die Konstitution

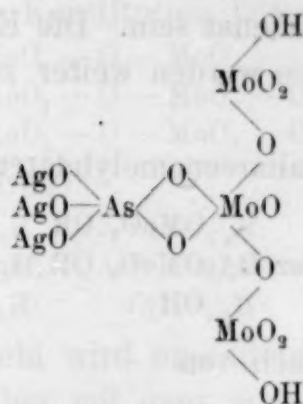




Da es sowohl aus der freien kondensierten Säure als auch aus dem Kaliumarsenotrimolybdat durch Fällen mit Silbernitrat, also bei Gegenwart freier Salpetersäure, entsteht, ist jede andere, etwa



oder

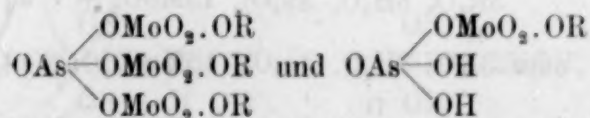


ausgeschlossen, weil ein Körper, welcher an den Arsensäurerest angelagertes Silber enthält, sich, wie aus dem Verhalten des  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  bekannt ist, leicht in Salpetersäure löst.

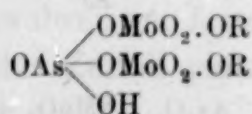
Nimmt man, was also nötig, bei seiner Bildung aus der Kaliverbindung eine Umlagerung an, so hat diese nichts aufsergewöhnlicheres, als die bei der Bildung zahlreicher anderer Körper eintretende, wenn man dabei Silberverbindungen anwendet. Es sei an die Umwandlung der sauren Phosphate und Arsenate in normale Silbersalze beim Fällen derselben mit Silbernitrat, an die Bildung des Nitroäthans aus Silbernitrit und Jodäthyl, an diejenige des Äthylisonitrils aus Cyansilber und Jodäthyl im Gegensatz zu der des Äthylecyanids aus Cyankalium und Jodäthyl erinnert. —

Natur der Verbindungen  $2\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $4\text{MoO}_3$ .

Ist nun die Arsensäure imstande, durch Kondensation die Verbindungen

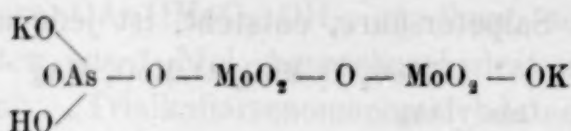


zu bilden, so müßte auch das zwischenliegende Glied



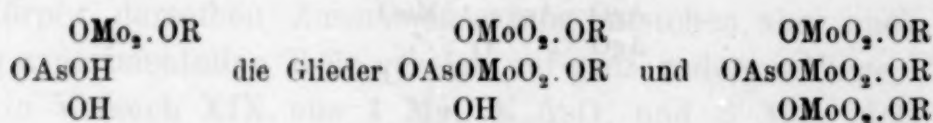
existieren. Dasselbe — bisher unbekannt —, also  $2\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $4\text{MoO}_3$ , wurde auch bei der Einwirkung von 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 2 Mol.  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$

und von 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf 1 Mol.  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  erhalten, kann aber gleichfalls, wie bereits früher entwickelt, ein Isomeres von der Konstitution

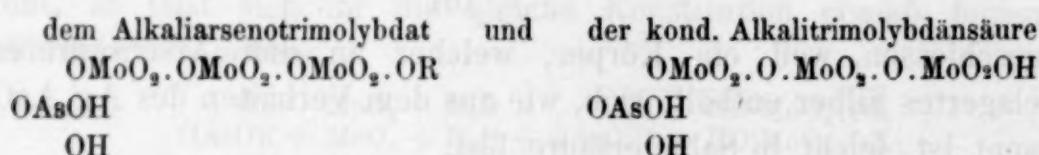


also ein Doppelsalz bez. Kondensationsprodukt von Kaliumhydrodimolybdat mit Monokaliumarsenat sein. Die Entstehungsbedingungen dieser diffizilen Verbindungen werden weiter zu verfolgen sein. —

Wie sich nun den Alkaliarsenomolybdaten



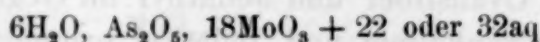
anreihen, so müssen sich auch von



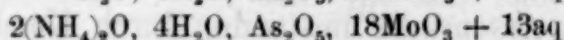
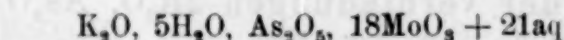
Verbindungen, die auch an die noch übrigen Hydroxylgruppen den Rest des sauren Trimolybdates oder der Trimolybdänsäure angelagert enthalten: Dies sind die

Verbindungen mit 18 Mol.  $\text{MoO}_3$ .

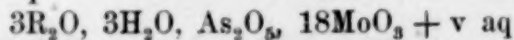
Nach PUFÄHL leiten sich dieselben von einer zwölfbasischen Säure



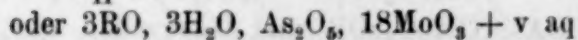
ab. Diese bildet die Salze



I



II

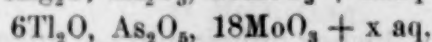
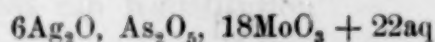


wo  $\overset{\text{I}}{\text{R}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{Ti}$

$\overset{\text{II}}{\text{R}} = \underbrace{\text{Ca}, \text{Sr}}_{29}, \underbrace{\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}}_{34}, \underbrace{\text{Co}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cd}}_{33}$

und  $v = 21, 25, 31, 3$

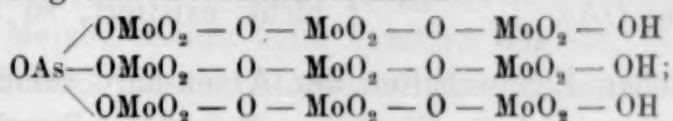
sowie



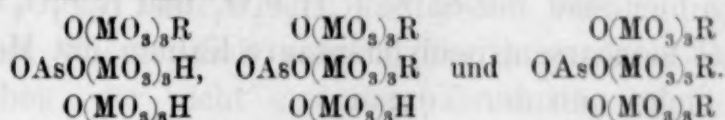
während solche mit 4 oder 5 Mol. Basis vollständig fehlen.



Wie ersichtlich, nimmt auch hier die Silber- und — was bei dem chemisch ähnlichen Charakter des Thalliums nicht wunderbar — auch die Thalliumverbindung eine Sonderstellung ein. Sieht man von diesen beiden zunächst ab, so könnte man die Körper von einer, molekular geschrieben, 6-basischen Säure  $3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $18\text{MoO}_3$  + 25 oder 35aq ableiten, welche, atomistisch aufgefaßt, dreibasisch wäre und die folgende Konstitution hätte:

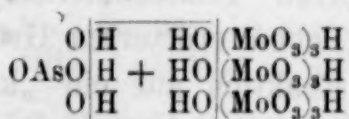


deren „Salze“ also wären:



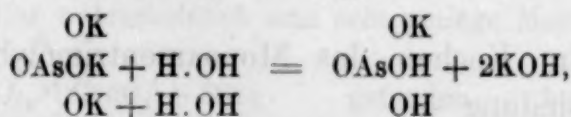
Durch diese Formeln wird nun allerdings die Konstitution dieser Körper ausgedrückt, aber mit ganz anderer Bedeutung:

Die Aufnahmefähigkeit einer an Arsen gelagerten Hydroxylgruppe für Molybdänsäure muß mit 3 Mol. derselben oder 1 Mol. der Trimolybdänsäure ihr Ende erreicht haben. Wird die kondensierte Arsentrimolybdänsäure weiter mit  $\text{MoO}_3$  gekocht oder Arsensäure mit mehr als 6 Mol. der Säure behandelt, so lagert sich je ein Mol. Trimolybdänsäure an jede der Hydroxylgruppen an; infolge eines im Sinne folgender Gleichung verlaufenden Kondensationsvorganges



entsteht Triarsenotrimolybdänsäure, gleichfalls keine komplexe, sondern eine kondensierte Säure.<sup>1</sup>

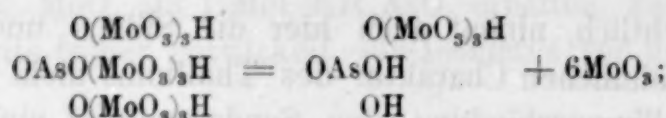
Dafs dieselbe eine derartige Konstitution hat, geht daraus hervor, dafs, wie, aus Arsensäure und stark überschüssigem Kali entstehendes, Trikaliumarsenat mit Wasser, wie folgt, zerfällt:



auch bei ihr, die aus überschüssiger Molybdänsäure und Arsensäure entsteht, schon beim Aufbewahren im festen Zustande und auch beim Eindampfen der Lösung<sup>2</sup> der Zerfall eintritt:

<sup>1</sup> Auch hier bleibt keine der für die Komponenten bekannten Reaktionen aus.

<sup>2</sup> PUFÄHL, S. 30 und 31.

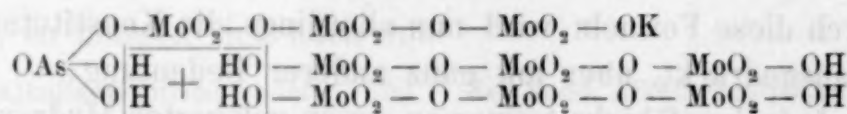


dort, wie hier, üben zwei Hydroxylwasserstoffe eine schwächere Wirkung aus wie das andere.

Wenn, wie aus den Versuchen PUFAL'S und MACHS hervorgeht, die Verbindung  $\text{OAs} \begin{array}{c} (\text{O}[\text{MoO}_3]_3\text{H})_2 \\ \text{OH} \end{array}$  nicht existiert, so hat dies viel-

leicht in ähnlichen Eigenschaften der Arsensäure seinen Grund, wie wir solche auch an anderen Säuren, z. B. bei der Pyrophosphorsäure, kennen; auch hier sind nur Salze  $\text{R}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{R}_4\text{P}_2\text{O}_7$  bekannt. —

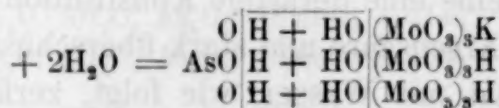
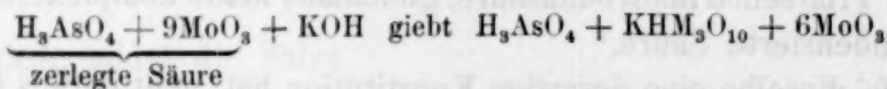
Wird das monoarsentrimolybdänsäure Kalium mit Molybdänsäure gekocht, so findet nun der Vorgang:



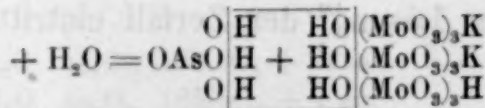
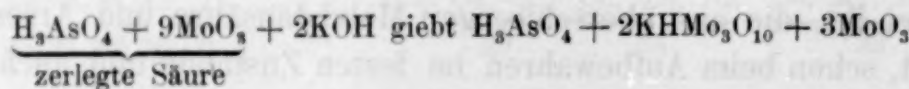
statt. Es entsteht

monoarsentrimolybdänsäures Kalium — Diarsentrimolybdänsäure, dessen obige Konstitution wieder den beim Umkrystallisieren eintretenden Zerfall im Monoarsentrimolybdat und 6 Mol.  $\text{MoO}_3$  erklärt. Auch beim Erhitzen im festen Zustande giebt diese Verbindung  $\text{MoO}_3$  ab. —

Aus der kondensierten Triarsenotrimolybdänsäure und Basen entstehen nun aus den oben erörterten Gründen nicht „Salze“ — auch hier deutet keine Reaktion auf ein „komplexes“ Radikal, — sondern Kondensationsprodukte



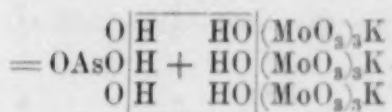
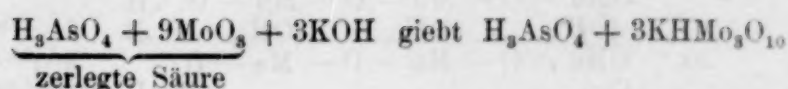
— die auch beim Kochen des Monoarsentrimolybdats mit  $\text{MoO}_3$  entstehende Verbindung —



diarsentrimolybdänsäures Kalium — Monoarsentrimolybdänsäure,



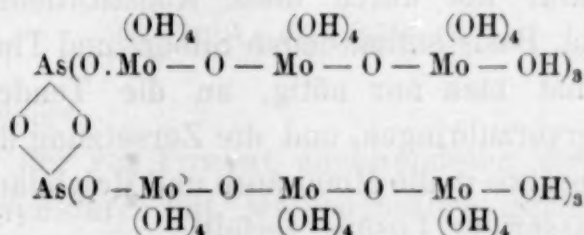
und



triarsentrimolybdänsaures Kalium, welches in Einklang mit dieser Formel keine Molybdänsäure beim Erhitzen abgibt. —

Wie nun bereits bei den Monoarsentrimolybdaten hervorgehoben, wächst mit steigendem Molybdängehalt im allgemeinen auch derjenige des Wassers, was auch wieder für diese Verbindungen zutrifft. Molybdän- und Wassergehalt müssen also in gewisser Beziehung zu einander stehen, der nicht einfacher als durch Annahme von an Molybdän gelagerten Hydroxylgruppen ausgedrückt werden kann:

Da auch hier wieder Verbindungen mit ungradem Wassergehalt existieren, sei die Formel der Säure — auch mit Rücksicht auf die „Salze“ mit  $3\text{R}^{\text{II}}$  — verdoppelt. Sie krystallisiert nach PUFÄHL mit 38 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; würde sie 39 Mol. enthalten,<sup>1</sup> so wäre ihre Konstitution genau



Ebenso enthält die mit 36 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisierende Co-, Mg-, Mn- und Cd-Verbindung sämtliches Wasser atomistisch gebunden:

<sup>1</sup> Was sogar wahrscheinlicher ist! Die gelbe Arsenmolybdänsäure PUFÄHLS „verwittert an der Luft sofort“ (S. 32). „Die analysierte Probe war zwar unverwittert, doch haftete ihr wahrscheinlich eine sehr geringe Menge von Mutterlauge an.“

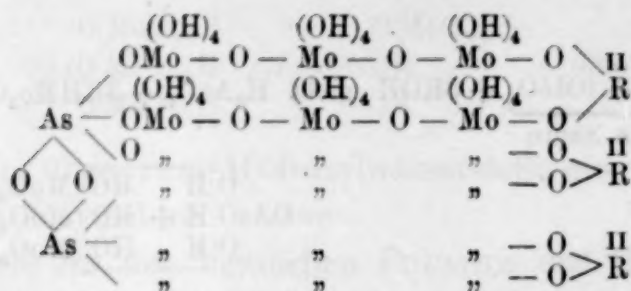
Berechnet für  $\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 38\text{aq}$

gefunden  
von P.

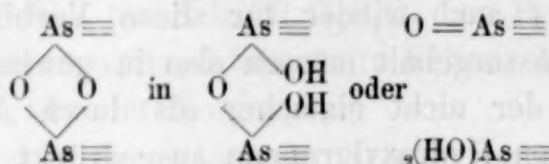
berechnet für 39aq

$\text{As}_2\text{O}_5$	230	6.56	6.52	6.53	230	$\text{As}_2\text{O}_5$
$18\text{MoO}_3$	2592	73.93	73.73	73.55	2592	$18\text{MoO}_3$
38aq	684	19.51	19.57	19.92	702	39aq
	3506	100			3524	

Eine bei dem enormen Molekulargewicht experimentell kaum zu entscheidende Frage, die aber durch die oben besprochenen Verhältnisse vielleicht zu lösen ist.



Diese Maximalzahl von 36 aufnehmbaren Wassermolekülen wird bei Salzen nur von der Cu-, Zn- und Ni-Verbindung um 1 Mol., welches also molekular gebunden wäre, überschritten. Jedoch auch dieses kann durch Lösung der Bindung

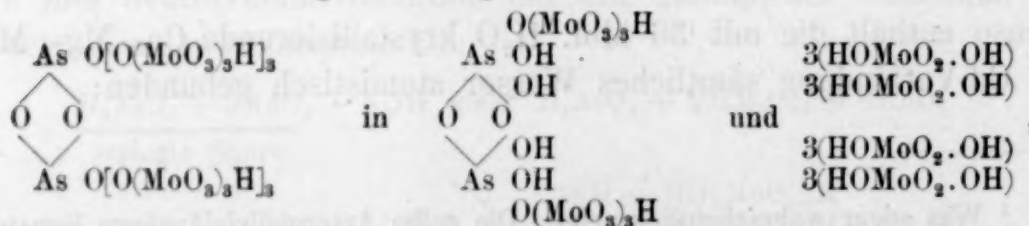


noch in die Konstitution hineingezogen werden, falls die Körper nicht doch, was durch die Analyse kaum zu entscheiden, nur 36 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten.<sup>1</sup>

Eine geringere Anzahl von Wassermolekülen kann durch teilweise Substitution untergebracht sein. —

Um die Natur der durch diese Konstitutionsformel nicht zu erklärenden 6 Mol. Basis enthaltenden Silber- und Thalliumverbindung zu verstehen, hat man nur nötig, an die Tendenz des Silbers, Umlagerungen hervorzubringen, und die Zersetzung der kondensierten Triarsenmolybdänsäure in die Monosäure und Molybdänsäure zu denken.

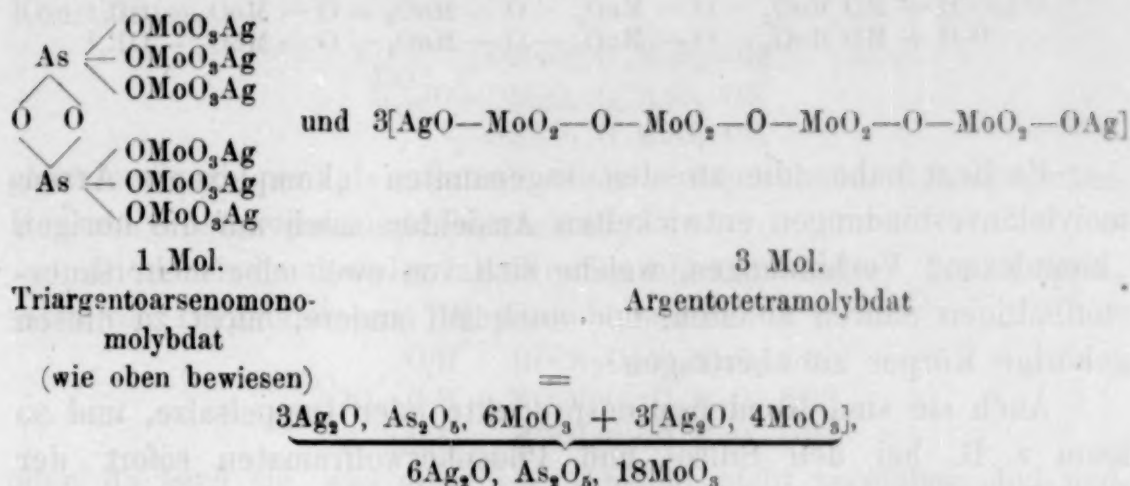
Wenn in wässriger Lösung zerfällt



<sup>1</sup> Die Annahme eines fünf einwertige Atomgruppen bildenden Arsenatoms findet ja durch die Arsoniumverbindungen ihre Unterstützung. Auch in längst bekannten anorganischen Körpern scheint dies zu existieren:  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  krystallisiert mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , ist also  $\text{As} \begin{smallmatrix} (\text{OH})_4 \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$  und das gewöhnlich wasserfreie  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  kann gleichfalls mit 1 Mol. Wasser erhalten werden, also als  $\text{As} \begin{smallmatrix} (\text{OH})_4 \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ , wenn man es in 1 Mol. Arsensäure löst und über Schwefelsäure krystallisiert. Es bilden sich dann feine federförmige Krystalle des Körpers von ausgezeichneter Schönheit. — Nicht nur die bei der Krystallisation innegehaltene Temperatur, auch die Natur des Lösungsmittels ist von wesentlichem Einfluss auf die Anzahl der in einem Körper vorhandenen Wassermoleküle.



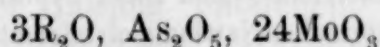
so geben hiermit 12 Mol.  $\text{AgNO}_3$



und es liegt entweder in dieser Verbindung ein — wieder leicht atomistisch zu erklärendes — Doppelsalz oder ein Gemenge vor, was letzteres aus dem Verhalten der nach PUFÄHL leichtzersetzlichen analogen Thalliumverbindung hervorzugehen scheint.

Auch die

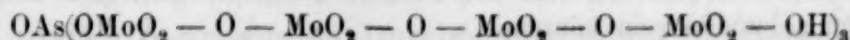
Natur der gelben Kali- und Ammonverbindung



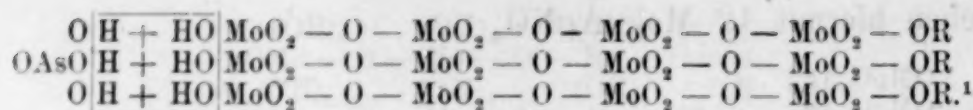
ist nun leicht erklärt.

Weder nach der von PUFÄHL angewendeten Methode noch durch Kochen von Arsensäure mit Molybdänsäure gelang es hier, eine zugehörige freie „komplexe“ Säure zu gewinnen. Die Körper entstehen vielmehr analog dem bekannten gelben phosphormolybdänsauren Ammon aus Ammonium- bzw. Kaliummolybdat und Arsensäure in stark salpetersaurer Lösung — nur muß erwärmt werden. —

Nach der bisher gebräuchlichen Auffassung sind sie die „neutralen“ Salze einer nicht, isolierbaren Säure



Diese Annahme ist jedoch gänzlich verfehlt: Dagegen spricht die Entstehung der Verbindungen in saurer Lösung, die sie kennzeichnet als Kondensationsprodukte von Arsensäure mit sauren Tetramolybdaten, welche sich wohl in salpetersaurer Lösung, nicht aber durch Kochen der Arsenate mit Molybdänsäure, wobei nur Trimolybdate entstanden, bilden. Hiermit wird die Voraussetzung einer nichtisolierbaren „komplexen“ Säure, von der sie sich ableiten, überflüssig. Sie sind wie folgt entstanden:



Es liegt nahe, die an den sogenannten „komplexen“ Arsenmolybdänverbindungen entwickelten Ansichten auch auf die übrigen „komplexen“ Verbindungen, welche sich von zwei oder mehr sauerstoffhaltigen Säuren ableiten, und auch auf andere, nicht zu diesen gehörige Körper zu übertragen:

Auch sie sind Kondensationsprodukte oder Doppelsalze, und so kann z. B. bei den Silico- und Phosphorwolframatens sofort der Begriff „komplex“ beseitigt werden, wenn man sich der Eigenschaft der Metawolframsäure, durch Säuren nicht gefällt zu werden, erinnert. Hier würde man also von kondensierten Säuren zu sprechen haben. —

In anderen Fällen, wo die freien komplexen Säuren unbekannt sind oder als Gemenge betrachtet werden können, liegen Doppelsalze oder andere Kondensationsprodukte vor: So in den von

<sup>1</sup> Diese sauren Tetramolybdate sind nicht hypothetisch, sondern sind beim Natron durch Versetzen von normalem Natriummolybdat mit Salpetersäure in wässriger Lösung erhalten worden. Die Zusammensetzung der schön krystallisierten Verbindung ist  $\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{HNaMo}_4\text{O}_{13} + 8\text{H}_2\text{O}$ . (GMELIN-KRAUT 2, 2; 212.)

Auch hier entspricht der Wassergehalt genau der Anzahl der vorhandenen Molybdänatome

$\text{HOMo(OH)}_4 - \text{O} - \text{Mo(OH)}_4 - \text{O} - \text{Mo(OH)}_4 - \text{O} - \text{Mo(OH)}_4 - \text{OR}$ ,  
und eine ebenso einfache Beziehung findet bei anderen Molybdaten, ferner, — was in der nächsten Abhandlung zu besprechen, — bei den „Phosphormolybdaten“ statt: So ist: Normales Natriummolybdat  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{aq} = \text{Mo}^{(\text{OH})_4}_{(\text{ONa})_2}$  und das bekannte Ammonium- und Kaliummolybdat

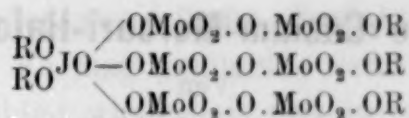
$3\text{K}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3 + 4\text{aq}$  und  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3 + 4\text{aq}$   
enthält genau soviel Wassermoleküle, daß an jedem Atom Mo zwei OK- oder OH-Gruppen gebunden sein können.

Auch saure Oktomolybdate, z. B.  $\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, 16\text{MoO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ , sind bekannt, wodurch die hier vielfach angenommene Existenz auch anderer saurer Molybdate wahrscheinlich gemacht wird. —

Wieviel Moleküle Wasser aufgenommen werden können, hängt wesentlich von der Natur des betreffenden Körpers ab. Bei den Molybdänverbindungen scheint mit der Löslichkeit desselben auch die Anzahl jener zu wachsen. — Die Fähigkeit von Wolfram- und Molybdänatomen, sich zu Ketten — vielleicht auch zu Ringen — zusammenzulagern, erinnert an die gleiche Eigenschaft des Kohlenstoffs. Die Rolle, die sie in den Verbindungen des letzteren der H spielt, würde bei jenen von der OH-Gruppe ausgefüllt.

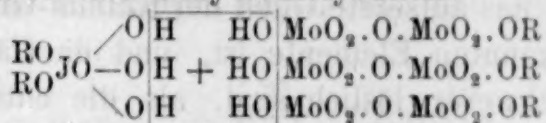


BLOMSTRAND<sup>1</sup> hergestellten Hexamolybdänperjodaten, denen er die Konstitution

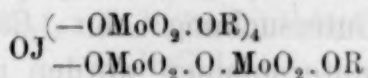


giebt und die er als „Salze“ einer entsprechend konstituierten Hexamolybdänperjodsäure<sup>2</sup> betrachtet.

Diese sind entweder als Kondensationsprodukte, bez. Doppelsalze von Perjodaten und Dihydromolybdaten

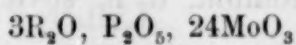


oder, da auch sie, was mit dieser Ansicht nicht vereinbar, Jod und Sauerstoff leicht abgeben, als Kondensationsprodukt von Überjodsäure mit sauren Molybdaten

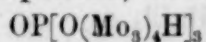


oder von  $\text{J}_2\text{O}_7$  mit  $5\text{R}_2\text{O}$ ,  $12\text{MoO}_3$  aufzufassen. —

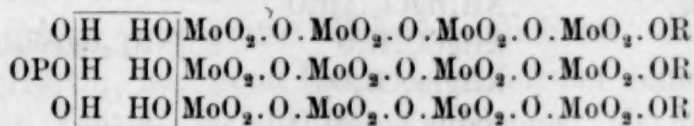
Wenn ferner die den Arsenotetramolybdaten ganz entsprechenden Phosphorverbindungen



in stark salpetersaurer Lösung entstehen, so können sie nicht als neutrale Salze einer komplexen, in diesem Falle isolierten, Säure



sondern müssen als kondensierte Phosphortetramolybdate



betrachtet werden.

Aber gerade die Existenz der kondensierten Triphosphortetramolybdänsäure in freiem Zustande zeigt, daß die Natur der Verbindungen abhängig ist von derjenigen beider in ihr vorhandenen Säuren, und daß allgemeine Schlüsse aus den gewonnenen Ergebnissen sich erst nach experimenteller Durchforschung der hierhergehörenden Körper nach verschiedensten Richtungen hin ziehen lassen werden. Dies wird in der nächsten Mitteilung mit den sogenannten „Phosphormolybdänsäuren“ und ihren „Salzen“ geschehen.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium Berlin, N.

7. Septbr. 1892.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. I, 10—43.

<sup>2</sup> Ihre Existenz ist aus den für die Jodatomolybdänsäure gegebenen Gründen nicht bewiesen.

## Über die Cäsium-Mercuri-Halogenide.

Von

H. L. WELLS.<sup>1</sup>

Es darf erwartet werden, daß vollständigere Reihen von Doppel-Halogeniden mit Cäsium als mit anderen Alkali-Metallen darstellbar sind, da jenes als das äußerste Glied der Kalium-Gruppe das elektro-positivste der bekannten Elemente ist, und da Cäsium-Doppelsalze im allgemeinen schwerer löslich sind, als die entsprechenden Verbindungen anderer Alkali-Metalle. Ein gründliches Studium solcher Salze erscheint daher schon deshalb erwünscht, weil bis jetzt wenig Arbeiten in dieser Richtung ausgeführt wurden; das ist der Grund, warum vorliegende Untersuchung der Cäsium-Mercuri-Chloride, -Bromide und -Jodide unternommen worden ist.

Im folgenden gebe ich eine möglichst vollständige Zusammenstellung der früher beschriebenen Mercuri-Doppel-Halogenide mit Alkali-Metallen und Ammonium, d. h. soviel ich deren in der Literatur auffinden konnte:

$\text{Na}_2\text{HgCl}_4$	$\text{NH}_4\text{HgCl}_3$	$\text{RbHg}_2\text{Cl}_5$
$\text{Rb}_2\text{HgCl}_4$	$\text{RbHgCl}_3$	$\text{KHg}_2\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$	$\text{KHgBr}_3$	
$(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4$	$\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
$\text{K}_2\text{HgBr}_4$	$\text{KHgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_3\text{Cl}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{HgJ}_4$	$\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
$\text{K}_2\text{HgJ}_4$	$\text{NaHgCl}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
$(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{HgJ}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_9\text{Cl}_{20}$
$\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KHgJ}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Rb}_2\text{HgCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
$(\text{NH}_4)_2\text{HgJ}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		

Die größere Zahl dieser Verbindungen läßt sich nach zwei Typen, ohne, oder mit wechselndem Krystallwasser-Gehalt, anordnen. Dann finden sich noch zwei Salze nach einem dritten Typus, während die zwei übrigen, mehr komplizierten Körper allein stehen. Die beiden letzten beschrieb HOLMES.<sup>2</sup>

Es wurde versucht, womöglich alle Cäsium-Mercuri-Halogenide darzustellen, aber es kann nicht behauptet werden, das dem wirklich

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

<sup>2</sup> Chem. News. 5, 351.



so ist, indem negative Resultate kein abschließendes Urteil zulassen. Es wird nicht notwendig sein, auch die erfolglosen Experimente, welche Mischungen oder zweifelhafte Produkte zu Tage förderten, auseinanderzusetzen. Es mag genügen, wenn ich sage, daß nach neuen Doppel-Halogeniden wiederholt und in jeder Richtung gesucht wurde, und daß jeder Hinweis auf ein unbekanntes Salz verfolgt wurde, bis ein homogenes Produkt erhalten und analysiert war.

In der folgenden Tabelle sind die noch zu beschreibenden Salze verzeichnet; eines derselben,  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ , hat bereits GODEFFROY<sup>1</sup> dargestellt.

I.	II.	III.
$\text{Cs}_3\text{HgCl}_5$	$\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$	$\text{CsHgCl}_3^2$
$\text{Cs}_3\text{HgBr}_5$	$\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$	$\text{CsHgBr}_3^2$
$\text{Cs}_3\text{HgJ}_5$	$\text{Cs}_2\text{HgJ}_4$	$\text{CsHgJ}_3$
$\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2$	$\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{Br}_2$	$\text{CsHgClBr}_2^2$
$\text{Cs}_3\text{HgBr}_3\text{J}_2$	$\text{Cs}_2\text{HgBr}_2\text{J}_2$	$\text{CsHgBrJ}_2$
	$\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{I}_2$	
IV.	V.	IV.
	$\text{CsHg}_2\text{Cl}_5$	$\text{CsHg}_5\text{Cl}_{11}$
	$\text{CsHg}_2\text{Br}_5$	
$\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$	$\text{CsHg}_2\text{J}_5$	
	$\text{CsHg}_2\text{ClBr}_4$	$\text{CsHg}_5\text{ClBr}_{10}$

Diese Salze bestätigen die Zusammensetzung aller bisher bekannten Alkali-Mercuri-Halogenide, wie sie in der vorhergehenden Tabelle verzeichnet sind, mit Ausnahme der einen Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_9\text{Cl}_{20}$ . Es besteht jedoch sehr große Wahrscheinlichkeit, daß die richtige Formel  $\text{NH}_4\text{Hg}_5\text{Cl}_{11}$  ist, denn HOLMES erhielt bei seinen Ammoniumbestimmungen Zahlen, welche etwas niedriger, als die Theorie erfordert, ausfielen; außerdem wird es wohl kaum möglich sein, durch die Analyse zwischen beiden Formeln zu entscheiden, wie aus der folgenden Berechnung hervorgeht:

	Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_9\text{Cl}_{20}$	Berechnet für $\text{NH}_4\text{Hg}_5\text{Cl}_{11}$	Differenz
Quecksilber . . . . .	70.70	71.00	0.30
Ammonium . . . . .	1.41	1.27	0.14

Die Differenzen zwischen den Zahlen für Quecksilber und Cäsium in den korrespondierenden Formeln betragen 0.80 und 0.85, so daß augenscheinlich die Cäsium-Verbindung ein weit besseres Mittel darbietet, die Zusammensetzung des Salzes zu bestimmen.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 9.

<sup>2</sup> Diese Verbindungen sind dimorph.

Der erste Typus,  $\text{Cs}_3\text{HgCl}_5$ , ist neu. Diese Verbindungen sind auch schon deshalb interessant, weil sie Ausnahmen bilden von REMSENS Gesetz<sup>1</sup> über die Zusammensetzung der Doppel-Halogenide.

Das Salz  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$  bildet, obgleich es unter den Cäsiumverbindungen allein steht, doch einen sehr gut charakterisierten Körper, und es gehört das von HOLMES dargestellte Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_3\text{Cl}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu demselben Typus.

Die Resultate der Arbeit über die Cäsium-Mercurisalze bestätigen also die Erwartungen über den Wert des Cäsiums als Mittel zum Studium von Alkali-Doppel-Halogeniden, indem alle früher gefundenen Typen auch bei diesem Metall erhalten werden konnten und ein neuer Typus entdeckt wurde, was ohne die Cäsium-Verbindung wohl nicht möglich gewesen wäre.

#### Darstellungsmethoden.

Die Verbindungen wurden dargestellt durch Auflösen von Mercuri-Halogeniden in heißen Lösungen von Cäsium-Halogeniden und Abkühlen bis zur Krystallisation, oder, wie in einigen Fällen, durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur. Die relative Menge der zwei Halogenide, sowie die Konzentration haben beide einen wichtigen Einfluss auf das schliesslich sich ergebende Salz. In den meisten Fällen entspricht Verdünnen mit Wasser einem Zusatz von Quecksilbersalz, während Konzentrieren denselben Effekt, wie das Zufügen von Cäsium-Halogenid, hervorbringt. Es wurde beobachtet, dass, für den Fall aus einer Lösung beim Abkühlen mehr als ein Salz sich abscheidet, die Verbindungen mit mehr Quecksilber-Halogenid sich zuerst bilden. Dies zeigt, dass das Abkühlen einer Lösung äquivalent ist einem Zusatz von Cäsium-Salz.

Nur wenige der Verbindungen können ohne Veränderung aus Wasser umkrystallisiert werden, indem die meisten zu ihrer Bildung die Gegenwart eines Überschusses von Cäsium-Halogenid, oder in zwei, respektive drei Fällen, von Mercuri-Halogenid erfordern. Die Krystallisation aus Wasser lässt sich daher häufig verwenden, um ein Salz aus dem anderen darzustellen.

Alle Verbindungen wurden mit Lösungen der normalen Salze ohne Anwendung von Säuren erhalten. Einige sind in alkoholischer Lösung dargestellt worden, aber dieses Lösungsmittel besitzt, wie

<sup>1</sup> *Am. Chem. Journ.* 11, 296; 14, 85.



sich beobachten liefs, keine besonderen Vorteile, ausgenommen bei der Darstellung von  $\text{CsHg}_2\text{J}_5$ .

#### Analytische Methoden.

Die Salze wurden jedesmal sorgfältig untersucht, um sicher zu sein, daß keine Mischungen vorlagen. Oft erhielt man ja gemischte Salz-Krystallisationen, aber ich bin überzeugt, daß die analysierten Körper rein waren. Die zur Analyse benutzten Krystalle wurden immer rasch und gründlich von ihrer Mutterlauge befreit, durch wiederholtes Pressen zwischen weichem Filtrierpapier, wobei man sie zugleich zur Entfernung der Flüssigkeits-Einschlüsse zerdrückte. Während dieses Trocken-Prozesses setzte man die Substanzen so wenig als möglich der Luft aus, um eine etwaige Verdampfung der anhängenden Flüssigkeit vor ihrer Entfernung zu vermeiden. Nachdem auf diese Weise die Salze so gut als möglich getrocknet worden waren, wurden dieselben gewöhnlich eine oder zwei Stunden an der Luft liegen gelassen, wodurch die letzten Spuren Flüssigkeit sich entfernen liefsen; in einigen wenigen Fällen jedoch, wo ich wünschte, konstatieren zu können, daß kein leichtflüchtiges Krystallwasser vorhanden wäre, wurde dies unterlassen.

Für gewöhnlich wurde ungefähr 1 g Substanz zur Analyse verwendet. In keinem Fall mußte eine Analyse wegen Substanz-Verlust aufgegeben werden. Die Chloride und Bromide liefsen sich leicht in Wasser auflösen, und beim Analysieren der jodhaltigen Verbindungen war es notwendig in alkoholhaltigem Wasser zu lösen. Das Quecksilber wurde jedesmal als Sulfid bestimmt, indem man den Niederschlag auf einem Asbestfilter in einen Gooch-Tiegel sammelte, bei  $100^\circ$  trocknete und nachher zur Wägung brachte. Das Cäsium bestimmte man gewöhnlich im Filtrat vom Mercurisulfid und wog es stets als Sulfat. Bei dieser Operation wurde der Überschufs an Schwefelsäure entfernt durch Glühen in einem ammoniakhaltigen Luftstrom, eine Methode, die Krüss bei Kaliumsulfat benutzte. In einigen Fällen, wo Cäsium allein zur Bestimmung gelangte, wurde die Substanz direkt in einen Platintiegel eingewogen, Schwefelsäure zugegeben, deren Überschufs und das Quecksilber durch Verdampfen, sowie Erhitzen entfernt, schliesslich das Cäsium als normales Sulfat gewogen. Die Halogene wurden stets in verschiedenen Portionen bestimmt und als Silbersalze gewogen. Waren zwei Halogene vorhanden, so bestimmte man dieselben durch Erhitzen der gemischten Silber-Halogenide im Chlorstrom bis zu konstantem Gewicht.

### Doppel-Chloride.

Die Chloride sind alle weiss von Farbe und beständig beim Liegen an der Luft. Werden sie aus Wasser umkrystallisiert, so liefern sie schliesslich alle  $\text{CsHgCl}_3$ .

$\text{Cs}_3\text{HgCl}_5$  wird dargestellt durch Auflösen einer verhältnismässig kleinen Menge von Mercurichlorid in einer fast gesättigten Chlorcäsium-Lösung. Es scheidet sich beim Abkühlen aus, aber die besten Krystalle erhält man durch langsame Verdunstung. Wenn zu viel von der Quecksilber-Verbindung zugefügt wurde, oder, wenn zu viel Wasser vorhanden ist, dann entstehen andere Doppelsalze oder gemischte Produkte. Auf der anderen Seite, wenn die Lösung zu wenig Sublimat enthält, krystallisiert Cäsiumchlorid aus. Die Grenzen der Bedingungen, unter welchen das Salz gebildet wird, sind enge gezogen, aber durch wiederholte Versuche, wobei kleine, aus den vorhergehenden Resultaten sich ergebende Abweichungen zur Anwendung kommen, wird ein reines Produkt leicht erhalten. Es besteht aus dünnen, radial angeordneten Prismen, welche leicht von den Verbindungen, mit denen es sich gerne vermischt, unterschieden werden können.

Die folgende Analyse führte man mit einem Produkt aus, das rasch zwischen Papier, aber nicht an der Luft, getrocknet wurde. Der kleine Wassergehalt wird wahrscheinlich nur von Feuchtigkeit verursacht. Man bestimmte das Wasser durch direkte Wägung im Chlorcalcium-Rohr.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cs}_3\text{HgCl}_5$ .
Cäsium.....	51.15	51.38
Quecksilber.....	24.84	25.76
Chlor.....	21.79	22.86
Wasser .....	1.69	0.00
	<hr/> 99.47	<hr/> 100.00

$\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  entsteht beim Abkühlen einer heissen Lösung, wenn etwas mehr Mercurichlorid oder Wasser zur Darstellung benutzt wird, als beim vorhergehenden Salze. Die Bedingungen für seine Bildung sind enge begrenzt. Es bildet grosse, aber gewöhnlich sehr dünne Blättchen, die leicht von den anderen Doppel-Chloriden zu unterscheiden sind. Ein Produkt wurde zur Analyse zwischen Papier getrocknet.



	Gefunden	Berechnet für $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$
Cäsium .....	44.06	43.75
Quecksilber.....	—	32.90
Chlor .....	22.87	23.35
Wasser .....	0.52	0.00
		<hr/> 100.00

$\text{CsHgCl}_3$  ist dimorph, da es, je nach den Umständen, in regulären oder rhombischen Krystallen erscheint. Die reguläre Form wird unter weit variierenden Bedingungen gebildet durch Abkühlen verdünnter wässriger Lösungen, wenn Chlorcäsium im bedeutenden Überschuss vorhanden ist. Die rhombische Form scheidet sich ab, wenn Cäsiumchlorid nicht stark überschüssig ist, sowie durch ein- oder mehrmalige Krystallisation aller Doppel-Chloride aus Wasser. Diese Form läßt sich aus Wasser, so oft als gewünscht umkrystallisieren.

Die Verbindung ist in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich, aber sie löst sich in Alkohol, der mit ungefähr einem Drittel seines Volums an Wasser verdünnt wurde, wobei zu bemerken ist, daß beim Abkühlen einer solchen Lösung die kubische Form zum Vorschein kommt.

Die Kuben bilden oft seltsame Aggregate vom Aussehen einer Pyramide. Die rhombischen Krystalle zeigen großen Glanz und sind sehr modifiziert; sie bilden gewöhnlich Gruppen spiefsartig, aneinandergereihter Individuen.

Drei Produkte wurden analysiert: *A*, nur zwischen Papier getrocknete Würfel; *B*, Würfel aus Alkohol; *C*, rhombische Krystalle. lufttrocken.

	Gefunden			Berechnet für $\text{CsHgCl}_3$
	A.	B.	C.	
Cäsium .....	30.29	30.26	29.92	30.26
Quecksilber.....	44.80	—	45.63	45.51
Chlor.....	23.40	—	24.03	24.23
Wasser.....	1.42	—	—	0.00
	<hr/> 99.91		<hr/> 99.58	<hr/> 100.00

Da die rhombische Form dieser Verbindung nicht von Wasser zersetzt wird, konnte ihre Löslichkeit bestimmt werden. Man analysierte nämlich die Mutterlauge einer dritten, bei ungefähr 17° ausgeführten Krystallisation. Von dieser Lösung erhielten 100 Teile 0.4255 Teile Cäsium, entsprechend 1.406 Teilen  $\text{CsHgCl}_3$ .

$CsHg_2Cl_5$  wurde erhalten durch Auflösen von 24 g  $CsHgCl_3$  und 16 g  $HgCl_2$  (etwas mehr als ein Molekül des letzteren) in ungefähr 150 ccm heißen Wassers und Abkühlen. Eine ergiebige Krystallisation von Nadeln resultierte, welche unzweifelhaft homogen war.

	Gefunden	Berechnet für $CsHg_2Cl_5$ .
Cäsium .....	18.13	18.72
Quecksilber.....	56.32	56.30
Chlor.....	24.68	24.98
	<hr/> 99.13	<hr/> 100.00

Das Salz wird von Wasser nicht besonders leicht zersetzt, aber durch wiederholte Krystallisationen wurde die rhombische Form des  $CsHgCl_3$  gebildet.

$CsHg_5Cl_{11}$  wurde dargestellt, indem man kochendes Wasser mit 12.5 g  $HgCsCl_3$  und 38.5 g  $HgCl_2$  (ungefähr ein Molekül  $CsCl$  auf sechs Moleküle  $HgCl_2$ ) beinahe sättigte und hierauf abkühlte. Die Verbindung entstand in so gut ausgebildeten Prismen, daß Zweifel hinsichtlich ihrer Homogenität nicht aufkommen konnten. Zwei Produkte wurden analysiert.

	Gefunden	Berechnet für $CsHg_5Cl_{11}$ .
Cäsium .....	8.68 8.51	8.73
Quecksilber.....	65.59 —	65.64
Chlor .....	24.97 —	25.63
	<hr/> 99.24	<hr/> 100.00

Einmaliges Umkrystallisieren dieses Salzes aus Wasser ergab eine Mischung von Krystallen, und diese lieferte bei Wiederholung der Operation  $CsHg_2Cl_5$ , welches noch etwas von der ursprünglichen Verbindung enthielt, denn die Analyse hatte folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $CsHg_2Cl_5$ .
Cäsium .....	15.57	18.72

### Doppel-Bromide.

Alle diese Salze sind weiß, oder fast weiß, mit Ausnahme von  $CsHgBr_3$ , welches eine limonengelbe Farbe besitzt. Letztere Färbung ist bemerkenswert, da sowohl  $CsBr$  als auch  $HgBr_2$  rein weiß sind.

Alle Doppel-Bromide liefern  $CsHg_2Br_5$ , wenn sie ein- oder mehrmals aus Wasser umkrystallisiert werden. Es sei darauf



hingewiesen, daß dieses Salz zu einem anderen Typus gehört, als das mit Wasser beständige Doppel-Chlorid; aber, wenn man Alkohol zum Umkrystallisieren benutzt, so bildet sich das dem oben erwähnten Doppel-Chlorid entsprechende Bromid.

$Cs_3HgBr_5$ . — Die Darstellung dieses Salzes ist vollständig analog jener des korrespondierenden Chlorids; ebenso hat dasselbe gleiches Aussehen.

	Gefunden	Berechnet für $Cs_3HgBr_5$ .
Cäsium .....	39.83	39.94
Quecksilber.....	19.50	20.02
Brom .....	39.60	40.04
	<hr/> 98.93	<hr/> 100.00

$Cs_2HgBr_4$  wird erhalten ähnlich dem Chlorid, aber die Versuchsbedingungen, unter denen es sich bildet, haben erheblich weiteren Spielraum. Analog dem Chlorid bildet es gewöhnlich sehr dünne Blättchen, manchmal jedoch lassen sie sich in der für Messungen nötigen Dicke herstellen. Drei verschiedene, unter beträchtlich variierenden Bedingungen gewonnene Produkte wurden analysiert.

	Gefunden			Berechnet für $Cs_2HgBr_4$ .
Cäsium .....	33.84	34.43	33.69	33.84
Quecksilber.....	25.68	25.11	25.45	25.45
Brom.....	40.48	40.40	40.52	40.71
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.94	<hr/> 99.66	<hr/> 100.00

$CsHgBr_3$ . — Diese Verbindung ist dimorph, aber, während die eine Form, ähnlich dem einen Chloride, dem regulären Systeme angehört, krystallisiert die andere monoklin und hat augenscheinlich keine Beziehung zu dem rhombischen Chlorid. Genau wie bei dem Chlorid, entsteht die reguläre Form, wenn Überschufs vom Cäsium-Halogenid vorhanden ist; die zweite Form wird gebildet, wenn ein geringerer Überschufs zur Anwendung gelangt. Unähnlich dem entsprechenden Chloride, zersetzt sich die zweite Form des Bromides beim Krystallisieren aus Wasser, wobei das Salz  $CsHg_2Br_5$  sich abscheidet; jedoch kann, wie schon oben bemerkt wurde, die entgegengesetzte Umwandlung hervorgebracht werden, indem man das zuletzt erwähnte Salz aus Alkohol umkrystallisiert. Die Grenzen für die Bildung des regulären Bromides sind weit genug, aber die andere Form läßt sich nur schwierig in reinem Zustand darstellen, so daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, daß die analysierten

monoklinen Krystalle mit einer kleinen Menge regulärer vermischte waren.

	Gefunden		Berechnet für
	Regulär	Monoklin	CsHgBr <sub>3</sub> .
Cäsium	23.18	22.89	23.21
Quecksilber	34.95	35.54	34.90
Brom	41.70	41.63	41.89
	99.83	100.06	100.00.

*CsHg<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>*. — Das Umkrystallisieren irgend eines der anderen Doppel-Bromide aus Wasser liefert dieses Salz, so daß dasselbe beliebig oft ohne Zersetzung krystallisiert werden kann. Es bildet sehr kleine, dünne Blättchen mit einem sehr schwachen Stich ins Gelbe. Bei freiwilliger Verdunstung der Mutterlauge von einer einmaligen Krystallisation resultierten etwas größere Krystalle. Drei verschiedene Produkte wurden analysiert.

	Gefunden			Berechnet für
				CsHg <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> .
Cäsium	14.60	14.69	13.24	14.26
Quecksilber	42.71	—	—	42.87
Brom	42.55	—	—	42.87
	99.86			100.00

Die Mutterlauge von einer dritten Krystallisation aus Wasser (ungefähr 16°) enthielt 0.1151 % Cäsium, was einer Löslichkeit von 0.807 Teilen CsHg<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> in 100 Teilen der Lösung entspricht. Das Salz löst sich nur spärlich in heißem, starkem Alkohol, und beim Abkühlen dieser Lösung scheidet sich die Verbindung CsHgBr<sub>3</sub> aus:

	Gefunden	Berechnet für CsHgBr <sub>3</sub> .
Cäsium	22.68	23.21

Die so erhaltenen Krystalle waren nicht groß genug, um gemessen werden zu können, aber es wurde durch die mikroskopische Untersuchung wahrscheinlich gemacht, daß sie aus der monoklinen Form dieser Verbindung bestanden. Es ist dies gegenüber der Thatsache interessant, daß aus alkoholischen Lösungen die reguläre Form von CsHgCl<sub>3</sub> krystallisiert.

Keine befriedigenden Produkte konnten beim Zusammenkrystallisieren von CsHg<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> und HgBr<sub>2</sub> erhalten werden.

#### Doppel-Jodide.

Die Salze sind alle gelb; CsHg<sub>2</sub>J<sub>5</sub> und Cs<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub>J<sub>8</sub> haben fast das Aussehen von gelbem Kaliumchromat, während die anderen mit



dem Anwachsen des Cäsiumjodid-Gehaltes ablassen. Alle werden durch Wasser zersetzt, indem sich Verbindungen mit mehr Mercurijodid als im ursprünglichen Salz bilden, oder schliesslich sogar Mercurijodid selbst auskrystallisiert. Es ist deshalb möglich, daß sich aus irgend einem dieser Doppelsalze durch Umkrystallisieren aus Wasser und Verdampfen der gebildeten Lösungen nicht allein die vollständige Reihe der fünf Doppel-Jodide, sondern auch die als Komponenten dienenden einfachen Jodide darstellen lassen, ohne neues Material in Anwendung bringen zu müssen. Bemerkenswert ist ferner, daß die Jodide auch dadurch von den Bromiden und Chloriden verschieden sind, daß von ihnen keine einzige Verbindung mehrmals aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Diese Eigentümlichkeit rührt ohne Zweifel von der verhältnismässigen Schwerlöslichkeit des Mercurijodides her. In den meisten Fällen zeigen die Analysen der jodhaltigen Salze einen kleinen Überschufs von Quecksilber und einen Ausfall an Halogen. Es liefs sich nicht ermitteln, ob dies von irgend einer Verunreinigung in den Salzen, oder von analytischen Fehlern verursacht wurde. Jedoch darf es als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden, daß analytische Ungenauigkeiten so vielfache Differenzen von der Theorie hervorgebracht haben, denn die benutzten Methoden waren dieselben, wie die bei den Chloriden und Bromiden verwendeten, mit Ausnahme davon, daß Alkohol als Lösungsmittel in Anwendung kam, und es fiel, da Halogen, sowie Quecksilber stets in verschiedenen Portionen zur Bestimmung gelangten, die Addition der Analyse gewöhnlich befriedigend aus.

$Cs_3HgJ_5$ . — Dieses Salz erfordert analog dem korrespondierenden Chlorid und Bromid zu seiner Herstellung eine sehr konzentrierte Lösung von Cäsium-Halogenid und zugleich eine verhältnismässig kleine Menge der Quecksilber-Verbindung. Es krystallisiert gut und kann sowohl durch Abkühlen, wie durch freiwillige Verdunstung erhalten werden. Die Krystalle bilden eigentümliche, spitze Pyramiden.

	Gefunden	Berechnet für $Cs_3HgJ_5$ .
Cäsium	33.02	32.33
Quecksilber	16.33	16.21
Jod	50.42	51.46
	<hr/> 99.77	<hr/> 100.00

Sein spezifisches Gewicht wurde in Benzol bestimmt zu 4.605.

Löst man dieses Salz in einer kleinen Menge heißen Wassers, so krystallisiert die Verbindung  $\text{Cs}_2\text{HgJ}_4$  beim Abkühlen aus, aber unter Anwendung einer etwas größeren Menge Wasser bleibt dabei alles gelöst.

$\text{Cs}_2\text{HgJ}_4$ . — Dieses Salz entsteht in weiten Grenzen der Versuchsbedingungen, indem man Lösungen der Komponenten, welche Jodcäsium im Überschuss enthalten, abkühlt. Die monoklinen Krystalle variieren im Habitus, da sie entweder lange Prismen, oder fast quadratische Blättchen oder intermediäre Formen bilden. Oft erhält man sie von bedeutender Gröfse, so daß sie sich über den ganzen Boden des Gefäßes, welches die Lösung enthält, ausdehnen und noch an den Enden sich aufwärts biegen.

	Gefunden		Berechnet für
			$\text{Cs}_2\text{HgJ}_4$
Cäsium	27.32	27.39	27.31
Quecksilber	21.57	21.21	20.53
Jod	51.41	51.49	52.16
	100.30	100.09	100.00

Zwei Bestimmungen des spezifischen Gewichtes in Benzol ergaben die Zahlen 4.799 und 4.812.

Das Salz wird von Wasser zersetzt, wobei, je nach der verwendeten Wassermenge, entweder eines der Salze mit mehr Mercurijodid oder Mercurijodid selbst sich abscheidet. Von Alkohol wird es weder gelöst noch zersetzt.

$\text{CsHgJ}_3(\cdot\text{H}_2\text{O}?)$ . — Dieses Salz resultiert nur innerhalb sehr enger Grenzen aus Lösungen, die etwas mehr Mercurijodid oder Wasser als die zur Herstellung des vorigen Salzes dienenden enthalten. Diese Bedingungen lassen sich vielleicht am leichtesten erreichen dadurch, daß man letzteres Salz in einer kleinen Menge heißen Wassers auflöst und dann abkühlt. Oft kommt es vor, daß die drei Salze  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$ ,  $\text{CsHgJ}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{HgJ}_4$  successiv ausgeschieden werden, wie sich die Lösung nach und nach abkühlt, weshalb es in Erwägung dessen schwierig ist, das Salz in reinem Zustand darzustellen; jedoch gelangte man nach einer großen Zahl von Versuchen unter variierenden Bedingungen zu einem reinen Produkt. Die Verbindung bildet sehr dünne, durchsichtige Blättchen, welche gewöhnlich von einem Punkt aus sich radial verteilen und oft von beträchtlicher Gröfse sind. Durch Pressen zwischen Papier werden sie rasch opak. Es ist nicht gewiß, ob dies von einer molekularen Umlagerung, oder von Krystallwasser-Verlust herrührt, denn wegen



der außerordentlichen Dünne der Krystalle war es unmöglich, zu entscheiden, ob eine geringe Menge Feuchtigkeit, oder wirklich ein Molekül leicht flüchtigen Krystallwassers vorliege. Zwei Produkte wurden analysiert. *A* war lufttrocken nach dem Pressen zwischen Papier; *B* war rasch zwischen Papier getrocknet worden.

	Gefunden	Berechnet für	Gefunden	Berechnet für
	A.	CsHgJ <sub>3</sub> .	B.	CsHgJ <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O.
Cäsium	18.81	18.63	18.25	18.17
Quecksilber	29.29	28.01	28.74	27.33
Jod	51.50	53.36	50.98	52.05
Wasser	—	0.00	2.51 <sup>1</sup>	2.45
	99.60	100.00	100.48	100.00

Wie alle anderen Jodide, wird auch dieses Salz von Wasser zersetzt.

$Cs_2Hg_3J_8$  wird gebildet unter sehr verschiedenen Bedingungen. Am besten läßt es sich darstellen durch Auflösen von  $Cs_2HgJ_4$  in der gleichen Menge heißen Wassers und Abkühlen. In fein vertheiltem Zustand erhält man es auch beim Behandeln des gleichen Salzes mit nicht zuviel kaltem Wasser. Die Krystalle variieren bedeutend im Habitus, aber sie können leicht von den anderen Jodiden unterschieden werden. Eine charakteristische Form ist das dreiseitige Blättchen, aber mitunter finden sich auch Blättchen von anderer Form und mehr oder weniger verlängerte Prismen. Die folgenden Analysen wurden mit verschiedenen Produkten ausgeführt. Substanz *C* war durch Behandeln von  $Cs_2HgJ_4$  mit kaltem Wasser dargestellt worden.

	Gefunden			Berechnet für	
	A		B.	C.	Cs <sub>2</sub> Hg <sub>3</sub> J <sub>8</sub> .
Cäsium	13.89	—	14.14	14.07	14.13
Quecksilber	33.76	—	—	33.83	31.88
Jod	52.07	52.10	52.63	52.96	53.99
	99.72			100.86	100.00

Eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes in Benzol ergab 5.14.

Das Salz löst sich in Alkohol. Von Wasser wird es zersetzt unter teilweiser Abscheidung von Mercurijodid. Aus den so erhaltenen Lösungen können die Salze mit weniger Mercurijodid durch Verdampfen bereitet werden.

$CsHg_2J_5$ . — Wenn eine heiße wässrige Lösung von Cäsiumjodid gesättigt wird mit Mercurijodid, so bildet sich beim Abkühlen

<sup>1</sup> Bestimmt durch Verlust bei 100°.

diese Verbindung, aber unter dieser Bedingung vermischt sich die Substanz gewöhnlich mit  $\text{HgJ}_2$  und oft mit  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$ . Verwendet man jedoch schwachen Alkohol als Lösungsmittel, so resultiert ohne Schwierigkeit ein reines Produkt. Es besteht aus dünnen gelben Prismen, die beim Liegen in einer wässerigen Mutterlauge eine rote Farbe annehmen. Dieselben sind beständiger in einer alkoholischen Flüssigkeit; wenn man sie aber durch Pressen zwischen Papier trocknet, so nehmen sie rasch die rote Farbe von Mercurijodid an, ohne ihre ursprüngliche Form zu verlieren. Wahrscheinlich rührt diese spontane Zersetzung von der Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$  und  $\text{HgJ}_2$  her. Es mußte das rot gewordene Material zur Analyse verwendet werden.

	Gefunden.	Berechnet für $\text{CsHg}_3\text{J}_8$ .
Cäsium	11.47	11.39
Quecksilber	35.73	34.25
Jod	52.93	54.36
	100.13	100.00

#### Gemischte Doppel-Halogenide.

Ausdauernde Arbeit wurde dem Studium dieser Verbindungen gewidmet, um zu erforschen, in welchem Umfang dieselben dargestellt werden könnten. Die Resultate zeigen, daß Cäsiumchlorid und Mercuribromid sich leicht vereinigen, obgleich die Neigung zum gegenseitigen Austausch der Halogene und zur Bildung ungemischter Salze vorhanden ist. Ferner möge noch bemerkt sein, daß alle Chloro-Bromide beim Umkrystallisieren aus Wasser schließlic Mercuribromid liefern, trotzdem ein Doppel-Chlorid, sowie ein Doppel-Bromid der gleichen Behandlung unterworfen, keine Zersetzung erleiden.

Die Anzahl der Bromo-Jodide ist geringer als die der ungemischten Salze, denn für den Fall, daß man versucht, Verbindungen mit größerem Gehalt an Mercurijodid zu gewinnen, findet ein Austausch der Halogene statt, und man erhält fast reine Doppel-Jodide.

Nur eine einzige Verbindung von Mercurijodid mit Cäsiumchlorid war darstellbar. Es ist dies  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{J}_2$ , und der Typus, zu welchem der Körper gehört, darf deshalb wohl als einer der beständigsten unter den Cäsium-Mercuri-Halogeniden betrachtet werden.



Selbstverständlich werden die gemischten Salze nicht so leicht gebildet, wie die ungemischten, und die Neigung, gemischte Verbindungen entstehen zu lassen, wird um so geringer, je unähnlicher die in Betracht kommenden Halogene sind.<sup>1</sup>

Bei der Darstellung dieser Salze mit zwei verschiedenen Halogenen wurde das Halogen von höherem Atomgewicht stets in der Form der Mercuri-Verbindung in Anwendung gebracht. Die Darstellungsmethoden sind genau dieselben, nach welchen bei den ungemischten Salzen verfahren wurde, so daß man sich die Details ihrer Beschreibung meistens ersparen konnte.

### Chloro-Bromide.

Im Äußeren gleichen alle Chloro-Bromide denjenigen ungemischten Salzen, zwischen welchen sie ihrer Zusammensetzung nach stehen, und sind alle farblos, ausgenommen  $\text{CsHgClBr}_2$ , welches eine blaßgelbe Farbe besitzt.

$\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2$ . —

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2$
Cäsium	48.12	46.10
Quecksilber	23.80	23.11
Chlor	16.24	12.30
Brom	11.82	18.49
	<u>99.98</u>	<u>100.00</u>

Das Produkt wurde mittelst eines großen Überschusses von Chlorcäsium gewonnen und enthält daher eine beträchtliche Menge des Doppel-Chlorides. Die Analyse entspricht fast der Formel  $2\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2 + \text{Cs}_3\text{HgCl}_5$ .

$\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{Br}_2$ . — Zwei Produkte verschiedenen Herkommens wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für $\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{Br}_2$
Cäsium	40.34	38.86	38.16
Quecksilber	28.79	28.58	28.69
Chlor	12.94	10.48	10.19
Brom	17.43	22.07	22.96
	<u>99.50</u>	<u>99.99</u>	<u>100.00</u>

Die Zusammensetzung eines dieser Produkte stimmt sehr gut mit der Formel überein, während das andere, welches bei Gegenwart

<sup>1</sup> Dieser Punkt wurde schon bei den Cäsium-Trihalogeniden — WELLS und PENFIELD, *diese Zeitschr.* 1, 102 — diskutiert.

eines größeren Überschusses an Chlorcäsium dargestellt wurde, etwas  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  enthält.

$\text{CsHgClBr}_2$ . — Das Salz tritt, wie das Chlorid und Bromid, dimorph auf. Die eine Form ist regulär, wie bei den anderen Salzen, aber die zweite Form ist analog dem Chlorid und nicht dem Bromid. Beide Varietäten haben eine blafs-gelbe Farbe.

Gefunden					
	reguläre Form	rhombische Form			Berechnet für
		verschiedene Produkte			CsHgClBr <sub>2</sub> .
Cäsium	26.50	26.97	26.74	26.01	25.17
Quecksilber	38.75	40.21	40.05	38.91	37.84
Chlor	9.23	11.32	11.42	8.53	6.72
Brom	25.21	21.63	21.94	26.65	30.27
	99.69	100.13	100.15	100.10	100.00

Diese Produkte enthalten augenscheinlich etwas Chlorid. Die Analysen der beiden ersten Produkte der rhombischen Form entsprechen vollständig der Formel  $2\text{CsHgClBr}_2 + \text{CsHgCl}_3$ .

$\text{CsHg}_2\text{ClBr}_4$ . — Zwei unter verschiedenen Bedingungen gewonnene Produkte unterwarf man der Analyse.

	Gefunden		Berechnet für $\text{CsHg}_2\text{ClBr}_4$ .
Cäsium.....	15.48	15.23	14.97
Quecksilber....	45.72	45.06	45.02
Chlor.....	5.75	3.71	3.99
Brom.....	32.30	36.06	36.02
	99.25	100.06	100.00

$\text{CsHg}_5\text{ClBr}_{10}$ . — Diese Verbindung entsteht beim Umkrystallisieren der vorherbeschriebenen aus Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{CsHg}_5\text{ClBr}_{10}$ .
Cäsium.....	6.23	6.76
Quecksilber.....	52.74	50.80
Chlor.....	2.85	1.80
Brom.....	38.19	40.64
	100.04	100.00

Das diesem Salz korrespondierende Chlorid ist bekannt, aber die Mühe, ein Bromid vom gleichen Typus herzustellen, war vergeblich. Es bildet längliche, viel kleinere Krystalle wie das Chlorid. Als Endprodukt beim Umkrystallisieren aus Wasser resultiert Mercuribromid.



### Bromo-Jodide.

Nur drei dieser Verbindungen sind dargestellt worden. Versuche, welche ausgeführt wurden, um Verbindungen mit gröfseren Mengen Mercurijodid zu erhalten, endigten stets mit einem Austausch von Halogen und lieferten daher fast reine Doppel-Jodide. Zwei solcher Produkte hat man der Analyse unterworfen.

	Gefunden	Berechnet für	Gefunden	Berechnet für
		$Cs_2Hg_3I_8$		$CsHg_2J_5$
Cäsium...	14.69	14.13	11.62	11.39
Quecksilber	33.72	31.88	36.09	34.25
Brom.....	2.19	0.00	2.43	0.00
Jod .....	49.58	53.99	49.45	54.36
	100.18	100.00	99.59	100.00

$Cs_3HgBr_3J_2$ . — Dieses Salz gleicht in der Form dem Jodid und nicht dem Bromid. Seine Farbe ist blafs-gelb, liegt also zwischen dem tiefer gefärbten Jodid und dem farblosen Bromid.

	Gefunden	Berechnet für
		$Cs_2HgBr_3J_2$
Cäsium .....	37.21	36.50
Quecksilber.....	19.39	18.30
Brom .....	25.18	21.96
Jod .....	18.24	23.24
	100.02	100.00

$Cs_2HgBr_3J_2$ . — Die Farbe der Verbindung hat einen schwachen Stich ins Gelbe. Der Körper scheint dimorph zu sein, obwohl jedes andere Salz von diesem Typus nur in einer Form erhalten wurde. Er schiefst in sehr dünnen Blättchen an, wie das Chlorid, Bromid und Chloro-Bromid, sowie in derben monoklinen Krystallen, wie das Jodid. Die Grenzen der Versuchsbedingungen, unter welchen die Blättchen entstehen, sind eng gezogen, und letztere können nur schwierig frei von den dimorphen Krystallen dargestellt werden. Jedoch beim Abkühlen der Lösung scheiden sich die Blättchen zuerst aus; durch richtige Verdünnung ist es möglich, dieselben zu entfernen, ehe noch die anderen Krystalle sich zu bilden beginnen, wonach die Mutterlauge mittelst Drücken zwischen Papier rasch ausgepresst wird. Für die Darstellung der anderen Modifikation besteht keine Schwierigkeit.

	Gefunden		Berechnet für
	dünne Blättchen	rhombische Krystalle	$\text{Cs}_2\text{HgBr}_2\text{J}_2$ .
Cäsium....	30.71	30.20	30.23
Quecksilber	24.14	23.86	22.73
Brom .....	21.05	17.91	18.18
Jod .....	24.23	28.50	28.86
	100.13	100.47	100.00

Zu bemerken wäre, daß die Blättchen, welche in der Form dem Bromide gleichen, einen kleinen Überschufs an Brom und dafür etwas weniger Jod enthalten.

$\text{CsHgBrJ}_2$ . — Obgleich drei andere Salze von diesem Typus dimorph sind, konnte nur eine Form der Verbindung dargestellt werden. Dieselbe ist monoklin, wie die eine Modifikation des Bromides, und besitzt blaß-gelbe Farbe.

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{CsHgBrJ}_2$ .
Cäsium .....	20.26	19.94
Quecksilber.....	31.44	29.99
Brom.....	13.35	11.99
Jod .....	34.39	38.08
	99.44	100.00

#### Chloro-Jodid, $\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{J}_2$ .

Es ist dies die einzige Verbindung von Chlorcäsium mit Mercurijodid, welche sich auffinden liefs. Sie bildet sich nur in sehr konzentrierten Lösungen mit einem großen Überschufs von Cäsiumchlorid. Ihre Form ist verschieden von der eines jeden Salzes vom gleichen Typus, denn sie krystallisiert in dünnen, radial sich gruppierenden Nadeln. Schneeweifs von Farbe, wird sie in Berührung mit Wasser sofort glänzend rot durch Bildung von Mercurijodid. Zwei verschieden dargestellte Produkte wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für
			$\text{CsHgCl}_2\text{J}_2$ .
Cäsium.....	33.38	33.14	33.63
Quecksilber.....	26.71	—	25.28
Chlor.....	8.87	9.01	8.98
Jod .....	30.85	30.17	32.11
	99.81		100.00

Der Versuch, ein Chloro-Jodid mit mehr Mercurijodid als in diesem Salz zu gewinnen, lieferte ein fast reines Doppel-Jodid in Folge des Austausches von Halogen.



	Gefunden	Berechnet für $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$
Cäsium.....	13.76	14.13
Quecksilber .....	33.49	31.88
Chlor .....	0.16	0.00
Jod .....	50.74	53.99
	<u>98.15</u>	<u>100.00</u>

Die Untersuchung der Doppel-Halogenide wird in unserem Laboratorium fortgesetzt, und wir hoffen, dafs ein weiteres Studium der Cäsium-Salze im allgemeinen zu einer genaueren Kenntniss dieser Klasse von Verbindungen führen wird, als bis jetzt darüber bekannt ist.

Zum Schlusse gereicht es mir zu grossem Vergnügen, meinem Herrn Kollegen, Professor PENFIELD, für seine thatkräftige Mitwirkung durch Ausführung des krystallographischen Theiles der Arbeit bestens zu danken. Seine Resultate sind in obiger Mittheilung mit benutzt worden, die Details derselben sollen jedoch in der folgenden Abhandlung ausführlich beschrieben werden.

*Sheffield Scientific School, New Haven, Conn. Mai 1892.*

# Über die Krystallographie der Cäsium-Mercuri-Halogenide.

Von

S. L. PENFIELD.<sup>1</sup>

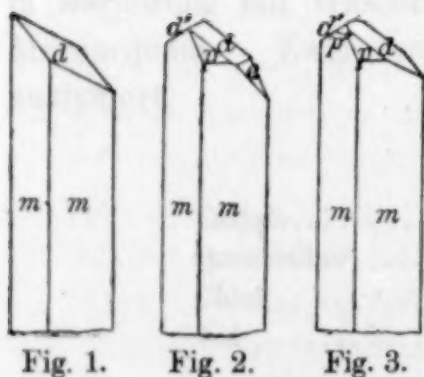
Mit 32 Figuren im Text.

Die Salze, welche im folgenden beschrieben werden, hat Herr Prof. H. L. WELLS dargestellt; derselbe beschrieb ihre chemischen Eigenschaften in der voraufgehenden Mitteilung.

Die Krystalle wurden stets mit einem FUESS-Reflexions-Goniometer, Modell II, gemessen, und mit großer Sorgfalt wählte man die besten Messungen als fundamental aus. In wenigen Fällen, wo die Krystalle sehr klein und die Reflexbilder unscharf waren, benutzte man das Mittel einer Reihe von Messungen. Die Axenverhältnisse werden in tabellarischer Form angegeben werden zu Beginn der Beschreibung eines jeden neuen chemischen Typus, wobei die Fundamentalwinkel, von welchen jene sich ableiten, in der jedes Salz begleitenden Tabelle der Winkel mit einem Sternchen bezeichnet sind.

Typus 3 : 1.

		$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c}$
$\text{Cs}_3\text{HgCl}_6$	rhombisch monoklin hemiedrisch	0.7976 : 1 : 0.6605
$\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2$	" " "	0.7882 : 1 : 0.6527
$\text{Cs}_3\text{HgBr}_5$	" " "	0.7966 : 1 : 0.6656
$\text{Cs}_3\text{HgJ}_5$	sphenoidal "	0.5362 : 1 : 0.97975
	oder $\frac{2}{3} \bar{a} : \bar{b} : \frac{2}{3} \bar{c} =$	0.8043 : 1 : 0.6532
$\text{Cs}_3\text{HgBr}_3\text{J}_2$	sphenoidal hemiedrisch approximativ wie $\text{Cs}_3\text{HgJ}_6$ .	



Die ersten drei Salze haben genau den gleichen Habitus und krystallisieren in dünnen Prismen, die an einem Ende nicht ausgebildet sind, am anderen jedoch von Flächen begrenzt werden, welche monokline Symmetrie zeigen (Fig. 1, 2 und 3). Die Krystalle erreichen selten einen Durchmesser von über ein Millimeter; die Flächen sind trotzdem vollkommen und gestatten genaue Messungen. Formen und Winkel sind:

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.



$m, 110, i$	$d', 0\bar{1}1, '1-i$	$p, 111, 1$
$d, 011, 1-i$	$e, 021, 2-i$	$p', \bar{1}11, '1$
<div> <div><math>Cs_3HgCl_5</math></div> <div>Gemessen Berechnet</div> </div> <div> <div><math>Cs_3HgCl_5Br_2</math></div> <div>Gemessen Berechnet</div> </div> <div> <div><math>Cs_3HgBr_5</math></div> <div>Gemessen Berechnet</div> </div>		
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}\bar{1}0 = *77^\circ 9'$	$76^\circ 33' 76^\circ 30'$	$*77^\circ 5'$
$m \wedge p, 110 \wedge 111 = *43^\circ 21'$	$*43^\circ 29'$	$*43^\circ 6\frac{1}{2}'$
$m \wedge p, \bar{1}\bar{1}0 \wedge 111 = 80^\circ 41' 80^\circ 41\frac{1}{2}'$		$80^\circ 37' 80^\circ 36\frac{1}{2}'$
$m \wedge d, 110 \wedge 011 = 69^\circ 55' 69^\circ 54'$	$70^\circ 14' 70^\circ 13'$	$69^\circ 49' 69^\circ 48'$
$m \wedge e, 110 \wedge 021 = 60^\circ 8' 60^\circ 11'$		$60^\circ 10' 60^\circ 7'$
$d \wedge e, 011 \wedge 021 = 19^\circ 29' 19^\circ 26' 19^\circ 28' 19^\circ 25'$		
$d \wedge d', 011 \wedge 0\bar{1}1 = 66^\circ 53' 66^\circ 53\frac{1}{2}' *66^\circ 16'$		$67^\circ 16' 67^\circ 18'$
$d \wedge p, 011 \wedge 111 = 34^\circ 39' 34^\circ 39' 34^\circ 37' 34^\circ 44' 34^\circ 47' 34^\circ 49'$		

Nach ihren optischen Eigenschaften gehören die Krystalle dem rhombischen Systeme an. Wenn sie auf den Prismenflächen liegen, zeigen alle im polarisierten Licht Auslöschung parallel der Vertikalaxe, und in konvergentem Licht kann die Spur eines Ringsystems erkannt werden, zum Beweis, daß die Basis zugleich Ebene der optischen Axen ist.

Wir haben hier ein prächtiges Beispiel der monoklinen Hemiedrie im rhombischen System. Unter allen untersuchten Krystallen befand sich kein einziger, der holodrische Endflächen besaß. Die etwa vorhandenen Formen  $d'$  und  $p'$  waren stets kleiner, als die korrespondierenden Formen  $d$  und  $p$ , während  $e$  nur rechts oben beobachtet wurde. Auch die rechts gelegene senkrechte Ecke des Prismas zeigte Neigung zum skelettartigen Wachstum, was an der linken sich nicht erkennen liefs. Beim Messen der Krystalle wurde viel Sorgfalt darauf verwendet, durch die Winkel einen monoklinen Charakter aufzufinden; es konnte jedoch nichts Derartiges entdeckt werden. Natürlich liefsen sich die drei Salze auch als monoklin krystallisiert auffassen, und zwar mit einem Winkel  $\beta$ , der so wenig von  $90^\circ$  differierte, daß dies, mit dem Goniometer nachzuweisen, nicht möglich ist, aber gegen diese Voraussetzung sprechen die Gründe rhombischer optischer Eigenschaften der Krystalle, und daß keine Änderung im Winkel  $\beta$  eintritt, welche für monokline Salze erwartet werden müßte, wenn zugleich das Axenverhältnis der Reihe beim Eintritt von Brom für Chlor variiert. In diesem Zusammenhang bietet es Interesse dar, zu bemerken, daß, obgleich das Chlorid, sowie das Bromid grofse Ähnlichkeit in ihren Axenverhältnissen aufweisen, das chemisch intermediäre Chloro-Bromid nicht auch krystallographisch intermediär ist.

Zur Zeit scheint keine andere Verbindung zu existieren, welche diese Hemiedrie besitzt. Verschiedene Substanzen, die zu derselben

Klasse gerechnet wurden, wie z. B. Datholit oder Wolframit, sind später durch genaue Messungen oder das Studium ihrer optischen Eigenschaften als wahrhaft monoklin erkannt worden. Herr Prof. P. GROTH hat in der letzten Ausgabe seiner „*Physikalischen Krystallographie*“ diese Hemiedrie als möglich im rhombischen Systeme nicht erwähnt, obgleich er sie in der früheren Ausgabe seines Werkes angeführt hatte und in den meisten Lehrbüchern der Krystallographie dieselbe anerkannt wird.

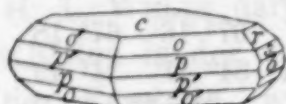


Fig. 4.

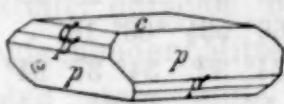


Fig. 5.

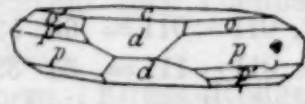


Fig. 6.

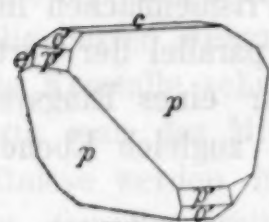


Fig. 7.

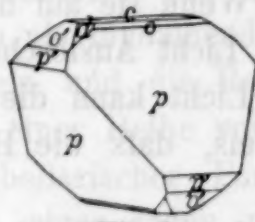


Fig. 8.

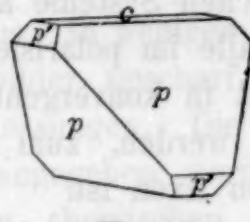


Fig. 9.

Die verschiedenen Krystallisationen von  $Cs_3HgJ_5$ , welche zur Untersuchung gelangten, zeigen grossen Unterschied im Habitus; vgl. Fig. 4—8. Die hemiedrische Entwicklung ist nicht immer streng ausgeprägt; Formen, wie Fig. 5 und 6 sind am häufigsten. Die Krystalle maßen manchmal über fünf Millimeter im Durchmesser und gaben ausgezeichnete Reflexionen.

Nur eine Krystallisation von  $Cs_3HgBr_3J_2$  kam zur Untersuchung. Die Krystalle erschienen in der Form des Sphenoides (Fig. 9); obwohl einige über zehn Millimeter Durchmesser besaßen, konnten nur approximative Messungen gemacht werden, da die Flächen gekrümmt und gefurcht waren.

Beobachtete Formen sind:

$b, 010, i-\bar{i} \quad d, 102, \frac{1}{2}-\bar{1} \quad s, 021, 2-\bar{1} \quad p', 1\bar{1}1, -1 \quad o', 1\bar{1}2, -\frac{1}{2}$   
 $c, 001, 0 \quad r, 011, 1-\bar{1} \quad p, 111, 1 \quad o, 112, \frac{1}{2} \quad e, 12\bar{1}, -2 \quad -\bar{2}$

Die Winkel von  $Cs_3HgJ_5$  sind:

	Gemessen	Berechnet
$c \wedge p, 001 \wedge 111 =$	$64^\circ 15'$	
$p \wedge p', 111 \wedge \bar{1}\bar{1}1 =$	$50^\circ 23'$	
$c \wedge r, 001 \wedge 011 =$	$44^\circ 23'$	$44^\circ 25'$
$c \wedge s, 001 \wedge 021 =$	$62^\circ 58'$	$62^\circ 58'$
$c \wedge o, 001 \wedge 112 =$	$46^\circ 1'$	$46^\circ 2'$
$o \wedge o', 112 \wedge \bar{1}\bar{1}\bar{2} =$	$39^\circ 55'$	$39^\circ 46'$
$o \wedge o', 112 \wedge 11\bar{2} =$	$87^\circ 57'$	$87^\circ 56'$
$o \wedge d, 112 \wedge 102 =$	$19^\circ 50'$	$19^\circ 53'$
$p \wedge e, 111 \wedge 12\bar{1} =$	$17^\circ 48'$	$18^\circ 4'$



Sowohl  $Cs_3HgJ_5$ , als auch  $Cs_3HgBr_3J_2$  spalten scharf parallel der Basis, aber die Krystalle sind sehr spröde und besitzen daher gewöhnlich zackigen Bruch. Krystalle des ersteren, wenn tafelförmig parallel zur Basis, zeigen im konvergent polarisierten Licht eine Bisectrix senkrecht auf  $c$ , 001; Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid; dieselben divergieren stark.

Typus 2:1.

$a : b : c$

$Cs_2HgCl_4$ nicht gemessen.	
$Cs_2HgBr_4$ rhombisch	0.5706 : 1 : 1.4715
$Cs_2HgCl_2Br_2$ „	0.567 : 1 : . . . .
$Cs_2HgCl_2J_2$ nicht gemessen.	
$Cs_2HgJ_4$ monoklin	1.3155 : 1 : 0.9260 $\beta = 69^\circ 65'$
$Cs_2HgBr_2J_2$ „	approximativ wie $Cs_2HgJ_4$ .

Die Krystalle von  $Cs_2HgCl_4$  waren zu dünn, um gemessen werden zu können.

Sowohl  $Cs_2HgBr_4$ , als  $Cs_2HgCl_2Br_2$  krystallisieren in dünnen, rektangulären Blättchen. Die Krystalle des ersteren waren manchmal einige Zentimeter lang, aber selten über einen halben Millimeter dick und besaßen den Habitus, wie ihn Fig. 10 zeigt. Die Krystalle des letzteren Salzes waren sehr viel dünner. Die Blättchen lagerten sich oft aneinander, wobei die großen Pinakoidflächen ein wenig divergierten, so daß gut ausgebildete Individuen, welche zur exakten Messung brauchbar sind, nur gelegentlich gefunden wurden.

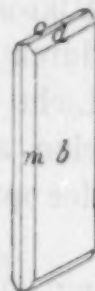


Fig. 10.

Die an  $Cs_2HgBr_4$  beobachteten Formen sind:

$b$  010,  $i$   $\bar{i}$   $c$ , 001, 0  $m$ , 110,  $i$   $d$ , 011,  $\bar{i}$   $p$ , 221, 2  
und bei  $Cs_2HgCl_2Br_2$ ,

$b$ ,  $m$

sowie ein zweites Prisma

130,  $i$ — $\bar{3}$ .

Die Endflächen waren nicht meßbar.

Die Winkel von  $Cs_2HgBr_4$  sind folgende:

Gemessen	Gemessen	Berechnet
$m \wedge m$ , 110 $\wedge$ $\bar{1}\bar{1}0 = 59^\circ 25'$	$m \wedge p$ , 110 $\wedge$ 221 = $33^\circ 58\frac{1}{2}'$	$33^\circ 58'$
$b \wedge d$ , 010 $\wedge$ 011 = $34^\circ 12'$		

Bei diesem Salze tritt das Doma  $d$  immer nur klein auf und fehlt häufig ganz. Die Pyramide  $p$  wurde nur an wenigen Krystallen bemerkt. In konvergent polarisiertem Licht erscheint eine Bisectrix,

senkrecht auf  $b$ , 010. Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid; dieselben divergieren so stark, daß sie in Luft nicht gemessen werden können; aber in  $\alpha$ -Monobromnaphtalin ergaben sich folgende Werte:

$$2H = 80^\circ 12' \text{ für gelb, Na-Flamme}$$

$$2H = 85^\circ 23' \text{ „ rot, Li-Flamme.}$$

Die Dispersion ist stark  $\rho > v$ . Die spitze Bisectrix ist Axe kleinster Elastizität, weshalb die Doppelbrechung positiv.

Die Winkel, welche allein an  $Cs_2HgCl_2Br_2$  sich messen ließen, sind:

$$m \wedge m, 110 \wedge 110 = 59^\circ 6' \text{ und } 110 \wedge 130 = \text{approximativ } 30^\circ 53', \\ \text{berechnet } 30^\circ 59'.$$

In konvergent polarisiertem Licht wird eine Bisectrix, senkrecht auf  $b$ , 010, sichtbar. Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid; dieselben divergieren stark. Die Axe größter Elastizität steht senkrecht auf  $b$ .

Von  $Cs_2HgCl_2J_2$  resultierten nur sehr feine Nadeln, welche infolge ihrer Kleinheit nicht gemessen werden konnten. Unter dem Mikroskop erschienen sie als gestreifte Prismen, deren stumpfe Ecken durch oscillatorische Kombination abgerundet sind. In polarisiertem Licht zeigen sie parallele Auslöschung und in konvergentem Licht eine zweiaxige Interferenzfigur, indem das vertikale Pinakoid Ebene der optischen Axen ist. Die spitze Bisectrix ist Axe kleinster Elastizität.

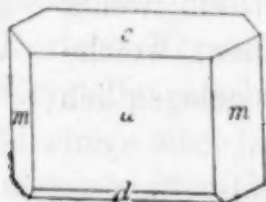


Fig. 11.



Fig. 12.

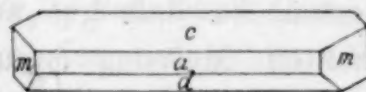


Fig. 13.

Die Krystalle von  $Cs_2HgJ_4$ , welche häufig einen Durchmesser von einigen Zentimetern besaßen, weisen stark wechselnden Habitus auf, wie Fig. 11, 12 und 13 zeigen. Die Krystalle vom letzteren Habitus sind gewöhnlich an einem Ende verkümmert und nach dem anderen zu spitz zulaufend, was von einer Tendenz, die benachbarten Pyramiden in der Zone  $d-b$  zu entwickeln, herrühren mag.

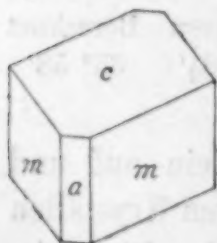


Fig. 14.

Die Krystalle von  $Cs_2HgBr_2J_2$ , die zur Untersuchung gelangten, hatten ungefähr zwei Millimeter Durchmesser und den einfachen Habitus, wie in Fig. 14. Die Flächen waren gerundet und uneben und deshalb nur approximative Messungen ausführbar.



Formen und Winkel sind:

$a, 100, i - \bar{i}$	$c, 001, 0$	$d, 201, 2 - \bar{i}$
$b, 010, i - \bar{i}$	$m, 110, i$	$e, 011, 1 - \bar{i}$
	$\text{Cs}_2\text{HgJ}_4$	$\text{Cs}_2\text{HgBr}_2\text{J}_2$
	Gemessen	Berechnet
$c \wedge a, 001 \wedge 100 = 69^\circ 56'$		Approximativ gemessen
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}10 = 77^\circ 58'$		$66^\circ 41' \text{ bis } 66^\circ 47'$
$a \wedge d, \bar{1}00 \wedge 201 = 41^\circ 25'$		$77^\circ 16' \text{ bis } 77^\circ 57'$
$c \wedge e, 001 \wedge 011 = 40^\circ 55'$	$41^\circ 1'$	

Die Spaltbarkeit ist bei beiden Salzen vollkommen parallel der Basis, weniger gut parallel dem Klinopinakoid. Bei  $\text{Cs}_2\text{HgJ}_4$  liegt die Ebene der optischen Axen senkrecht zu der Symmetrieebene und Spaltflächen nach dem Klinopinakoid zeigen in konvergent polarisiertem Licht eine stumpfe Bisectrix, welche Axe kleinster Elastizität ist. Die Axe größter Elastizität bildet einen Winkel von ungefähr  $50^\circ$  mit der Vertikalaxe im spitzen Winkel  $\beta$ .

Typus 1:1.

	$a : b : c$
$\text{CsHgCl}_3$ regulär und rhombisch	0.57735 : 1 : 0.40884
$\text{CsHgClBr}_2$ „ „ „	approximativ wie oben
$\text{CsHgBr}_3$ „ „ monoklin	1.0124 : 1 : 0.70715, $\beta = 87^\circ 7'$
$\text{CsHgBrJ}_2$ „ „ „	0.978 : 1 : 0.743, $\beta = 87^\circ 3\frac{1}{2}'$
$\text{CsHgJ}_3$ nicht gemessen.	

Die drei ersten Verbindungen sind dimorph; aus Lösungen, welche einen Überschufs an Alkali-Halogenid enthalten, krystallisieren sie alle regulär. Manchmal sind ihre Ecken abgestumpft durch kleine Dodekaederflächen, weniger häufig abgeflacht durch 210, i-2. Die Krystalle zeigen eine geringe Wirkung auf polarisiertes Licht und geben eine Auslöschung parallel der Diagonale des Würfels; diese Anomalie rührt jedoch wahrscheinlich her von inneren Spannungen, denn die Würfelfragmente sind stets isotrop. Eine Spaltbarkeit liefs sich nicht beobachten.

$\text{CsHgCl}_3$  wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisiert, aber man fand immer zwei Typen. Eine derselben war beschränkt auf die Krystalle, welche an den Seiten des Krystallisier-

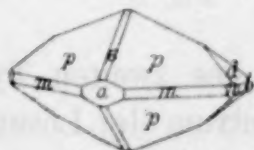


Fig. 15.

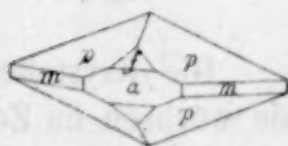


Fig. 16.

gefäßes sich angesetzt hatten, da diejenigen, welche mehr im Innern der Schale sich vorfanden, einen vollständig verschiedenen

Habitus besaßen. Die Krystalle vom ersten Typus erreichten ungefähr zwei Millimeter im größten Durchmesser und zeigten den Habitus, wie in Fig. 15 und 16.

Formen und Winkel sind folgende:

$a, 100, i\bar{i}$	$m, 110, i$	$e, 101, 1\bar{i}$	$d, 021, 2\bar{i}$
$b, 010, i\bar{i}$	$n, 120, i\bar{2}$	$f, 201, 2\bar{i}$	$p, 111, 1$
	Gemessen    Berechnet		Gemessen    Berechnet
$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0 =$	$60^\circ 0'$	$a \wedge p, 100 \wedge 111 =$	$56^\circ 45' \quad 56^\circ 45\frac{1}{2}'$
$d \wedge d, 021 \wedge 02\bar{1} =$	$101^\circ 27\frac{1}{2}'$	$m \wedge p, 110 \wedge 111 =$	$71^\circ 33\frac{1}{2}' \quad 71^\circ 33'$
$p \wedge p, 111 \wedge \bar{1}11 =$	$66^\circ 28\frac{1}{2}' \quad 66^\circ 29'$	$p \wedge d, 111 \wedge 021 =$	$36^\circ 54' \quad 36^\circ 54'$
$p \wedge p, 111 \wedge \bar{1}\bar{1}1 =$	$36^\circ 54' \quad 36^\circ 54'$	$a \wedge e, 100 \wedge 101 =$	$54^\circ 42\frac{1}{2}' \quad 54^\circ 42'$
$m \wedge p, 110 \wedge 111 =$	$50^\circ 43\frac{1}{2}' \quad 50^\circ 43\frac{3}{4}'$	$a \wedge f, 100 \wedge 201 =$	$35^\circ 13' \quad 35^\circ 13\frac{1}{2}'$

Die Krystalle waren glänzend und gaben prachtvolle Reflexion. Der Prismenwinkel wurde mehrmals gemessen und zu  $60^\circ$  gefunden, so daß die Formen auf das hexagonale System bezogen werden könnten, indem man  $m$  und  $b$  zu Flächen eines Prismas erster Ordnung,  $a$  und  $n$  zu Flächen eines Prismas zweiter Ordnung, sowie  $p$  und  $d$  zur Grundpyramide macht. Aber in der Entwicklung der Krystallflächen liegt nichts, was für hexagonale Symmetrie sprechen würde. Dünne Schnitte wurden hergestellt in der Hoffnung, daß die optischen Eigenschaften einiges Licht auf die Form werfen würden; dieselben zeigten jedoch nur eine sehr schwache Doppelbrechung, so daß sie in Wirklichkeit fast als isotrop betrachtet werden können und keine vollkommen befriedigende Schlüsse sich ziehen ließen.



Fig. 17.

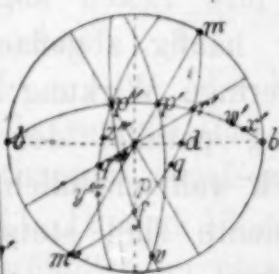


Fig. 18.

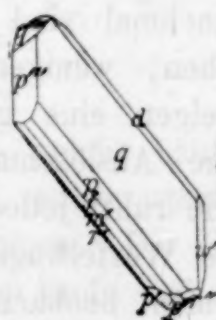


Fig. 19.

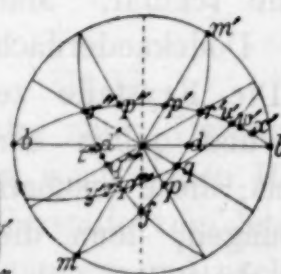


Fig. 20.

Die Krystalle des zweiten Typus waren lanzenförmig, Fig. 17; sie wuchsen im Zentrum der Lösung, und zwar waren sie im spitzen Winkel oder durch paralleles Wachstum in Form eines Stengels aneinander gereiht. Die Krystalle, welche ungefähr fünf Millimeter Länge besitzen, sind kompliziert entwickelt, und ihre Flächen weisen auf trikliner Symmetrie, trotzdem sie auch auf die Axen des ersten Typus



bezogen werden können. Die wichtigsten Formen sind aus der Figur ersichtlich, während die Verteilung der anderen Flächen, die gute Reflexionen geben, in der sphärischen Projektion ihren Ausdruck findet, Fig. 18. Die beobachteten Formen sind aufgeführt, als ob sie einem triklinen Krystall angehörten:

$b$ , 010, $\bar{2}\bar{2}$	$p$ , 111, 1'	$q'''$ , 132, $\frac{3}{2}\bar{3}$	$y'''$ , 795, $\frac{2}{8}\bar{2}$
$m'$ , 110, $\bar{1}$	$p'$ , $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ , 1	$r'$ , $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ , 3-3	$z''$ , 197, $\frac{9}{7}\bar{5}/11'$
$f$ , 201, $\bar{2}\bar{2}'$	$p$ , $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ , 1,	$w'$ , $\bar{1}\bar{9}\bar{1}$ , 9-9	$v$ , 1131, 113'
$d$ , 021, 2-1'	$q$ , 132, $\frac{3}{2}\bar{3}'$	$x'$ , $\bar{1}\bar{1}\bar{5}\bar{1}$ , 15-15	

Die Krystalle geben ausgezeichnete Reflexion, und nur gelegentlich hinderte eine leichte Streifung in etwas die genaue Messung. Alle Formen wurden an zwei verschiedenen Krystallen beobachtet, und vielleicht wären noch andere aufgefunden worden, wenn man eine grössere Anzahl Krystalle gemessen hätte.

Die Krystalle von  $CsHgClBr_2$  haben einen ähnlichen Habitus, Fig. 19; die Verteilung aller Flächen mit guter Reflexion geht aus der sphärischen Projektion hervor, Fig. 20. Dieses Salz löst sich schwerer, als das Chlorid, weshalb die Krystalle viel kleiner sind, und zwar nicht über anderthalb Millimeter im grössten Durchmesser. Alle beim Chlorid gefundenen Formen, mit Ausnahme von  $z$  und  $v$ , wurden beobachtet, ausserdem noch:

$d'$ , 021, $\bar{2}\bar{2}$	$p'''$ , $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ , 1	$r''$ , $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ , 3-3,	$u'$ , $\bar{1}\bar{7}\bar{1}$ , 7-7	$t$ , $2\bar{1}\bar{2}\bar{7}'$ , $\frac{1}{2}\bar{6}$
------------------------------	--------------------------------------	--	--------------------------------------	--

Die Krystalle besaßen sehr gute Reflexion, namentlich, wenn man ihre Grösse in Betracht zieht, und die besten Messungen stimmten so gut mit jenen des Chlorides, daß kein Versuch gemacht wurde, ein neues Axenverhältnis aufzufinden. Die markanteste Differenz beider Salze liegt in der Entwicklung der Zone  $p'' z'' q''' y'''$  beim Chlorid und  $r'' d' f'' q''' p''' f$  beim Chlorobromid.

Die gemessenen und berechneten Winkel sind folgende:

				CsHgCl <sub>3</sub>	CsHgClBr <sub>2</sub>	Berechnet
<i>m'</i>	~	<i>f</i> , 110	~ 201	44° 45'	45° 6'	44° 58 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> '
<i>f</i>	~	<i>p</i> , 201	~ 111	26° 35'	26° 27'	26° 34 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '
<i>p</i>	~	<i>q</i> , 111	~ 132	18° 27'	18° 34'	18° 27'
<i>q</i>	~	<i>d</i> , 132	~ 021	18° 26'	18° 23'	18° 27'
<i>d</i>	~	<i>r</i> , 021	~ 131	26° 44'	26° 26'	26° 34 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '
<i>x</i>	~	<i>r</i> , 1151	~ 131	33° 40'	33° 20'	33° 40 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '
<i>w</i>	~	<i>r</i> , 191	~ 131	26° 36 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	26° 27'	26° 33'
<i>u</i>	~	<i>r</i> , 171	~ 131		21° 35'	21° 47 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '
<i>r</i>	~	<i>p'</i> , 131	~ 111	26° 33'	26° 37'	26° 34 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '
<i>p'</i>	~	<i>p''</i> , 111	~ 111	36° 52 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	36° 37'	36° 54'
<i>b</i>	~	<i>r''</i> , 010	~ 131	44° 44'		44° 58'
<i>y'''</i>	~	<i>q'''</i> , 795	~ 132	22° 13'		22° 13'
<i>z''</i>	~	<i>p''</i> , 197	~ 111	28° 38'		28° 35'
<i>q'''</i>	~	<i>p''</i> , 132	~ 111	50° 54'		50° 49'
<i>y'''</i>	~	<i>q</i> , 795	~ 132	62° 29 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	62° 22'	62° 28 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '
<i>p''</i>	~	<i>v</i> , 111	~ 1131	60° 46'		60° 45'
<i>p'</i>	~	<i>v</i> , 111	~ 1131	66° 53'		66° 59'
<i>f</i>	~	<i>p'''</i> , 201	~ 111		26° 38'	26° 34 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '
<i>p'''</i>	~	<i>q'''</i> , 111	~ 132		18° 23'	18° 27'
<i>q'''</i>	~	<i>d'</i> , 132	~ 021		18° 34'	18° 27'
<i>t'''</i>	~	<i>d'</i> , 2127	~ 021		10° 13'	10° 19'
<i>q</i>	~	<i>w</i> , 132	~ 191	50° 59'	51° 4'	50° 46'
<i>q</i>	~	<i>p'''</i> , 132	~ 111		50° 50'	50° 49'
<i>q</i>	~	<i>q'''</i> , 132	~ 132	60° 3'		60° 4'

Aus der sphärischen Projektion ist ersichtlich, daß die Formen von *CsHgClBr<sub>2</sub>* meist in drei Zonen liegen, welche eine hexagonal-rhomboedrische Symmetrie voraussetzen, obgleich in der Anordnung der Flächen und noch weniger an *CsHgCl<sub>3</sub>* irgend ein Umstand dafür spricht. Die Krystalle von *CsHgClBr<sub>2</sub>* haben eine etwas stärkere Wirkung auf polarisiertes Licht, als jene von *CsHgCl<sub>3</sub>*. Bei der Lage auf den großen *q*-Flächen zeigen beide eine Auslöschung parallel den Ecken zwischen *p*, *q* und *d*.

An einem Krystall von *CsHgCl<sub>3</sub>* bildeten die Flächen der Zone *p*, *q*, *d*, *r* Prismen, welche zur Bestimmung folgender Refraktionsindices dienten:

Prisma von 36° 54', 021 111, *n*, *y*, Na-Flamme = 1.791 *n*, *r*, Li-Flamme = 1.779  
 Prisma von 63° 28<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 131 111, *n*, *y*, " " = 1.792 *n*, *r*, " " = 1.779

Der Krystall war natürlich sehr klein und die gebrochenen Strahlen nicht sehr hell, aber doch scharf zu beobachten, wogegen die Doppelbrechung nicht stark genug war, um zwei verschiedene Strahlen erkennen zu lassen.

Es kann keine vollkommen befriedigende Erklärung für diese merkwürdigen Formen gegeben werden. Sie scheinen jene



tetartoedrische Entwicklung der Flächen eines rhombischen Krystalles, wie sie in einem Gebilde mit trikliner Symmetrie resultiert, zu verwirklichen. Die mathematischen Beziehungen sind sehr sorgfältig ausgearbeitet und die Resultate angegeben worden. Man darf wohl hoffen, daß ein weiteres Studium einiges Licht in diesen Gegenstand bringen wird.

Die einzelnen Krystallisationen von  $CsHgBr_3$ , welche untersucht wurden, variieren im Habitus, wie Fig. 21, 22 und 23 zeigen. Formen und Winkel sind folgende:

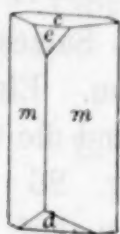


Fig. 21.

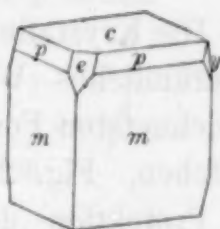


Fig. 22.

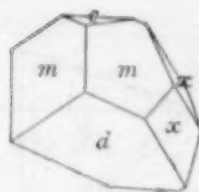


Fig. 23.

$c, 001, 0$   
 $m, 110, i$

$e, 201, -2\bar{i}$   
 $d, \bar{1}01, 1\bar{i}$

$o, \bar{1}11, 1$   
 $p, 221, -2$

$y, 261, -6\cdot3'$   
 $x, \bar{1}31, 3\cdot3'$

Gemessen		Berechnet	Gemessen		Berechnet
$c \wedge m, 001 \wedge 110 =$	$87^\circ 58\frac{1}{2}'$		$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}\bar{1}0 =$	$90^\circ 38'$	
$c \wedge d, 001 \wedge \bar{1}01 =$	$35^\circ 52'$		$d \wedge x, \bar{1}01 \wedge \bar{1}31 =$	$60^\circ 41'$	$60^\circ 40'$
$c \wedge e, 001 \wedge 201 =$	$52^\circ 28\frac{1}{2}'$	$52^\circ 30\frac{1}{2}'$	$e \wedge p, 201 \wedge 221 =$	$38^\circ 46'$	$38^\circ 46\frac{1}{2}'$
$c \wedge o, 001 \wedge \bar{1}11 =$	$45^\circ 40'$	$45^\circ 49'$	$e \wedge y, 201 \wedge 261 =$	$67^\circ 21'$	$67^\circ 28'$

Die Krystalle besitzen selten einen Durchmesser von über fünf Millimeter und manchmal hemimorphe Entwicklung, obgleich letzteres nicht immer in die Augen springt. In dem vorherrschenden Typus, Fig. 22, liegt vielleicht in geringem Mafse die Neigung, daß 221 über  $\bar{2}\bar{2}1$  prädominiert. Die Pyramiden  $x$  und  $y$  wurden lediglich in hemimorpher Entwicklung beobachtet, Fig. 23. Die Krystalle wurden auf Pyroelektrizität untersucht, jedoch 'ohne befriedigendes Resultat, was vielleicht ihrer Kleinheit zuzuschreiben ist.

Die Krystalle von  $CsHgBrJ_2$  hatten ungefähr einen Durchmesser von zwei Millimeter und den Habitus, wie Fig. 24, der vollständig von demjenigen des Bromides differiert. Die Formen und Winkel sind folgende:

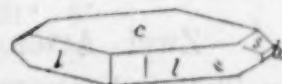


Fig. 24.

$b, 010, i\bar{i}$

$c, 001, 0$

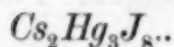
$l, 320, i\bar{3}/2$

$s, 034, 3/4\bar{i}$

Gemessen		Gemessen		Berechnet
$l \wedge l, 320 \wedge \bar{3}20 =$	$66^\circ 8'$	$l \wedge s, 320 \wedge 034 =$	$72^\circ 22'$	
$b \wedge s, 010 \wedge 034 =$	$60^\circ 54'$	$l \wedge s, \bar{3}20 \wedge 034 =$	$76^\circ 16'$	$76^\circ 50'$

Die basischen Flächen waren gekrümmt und uneben, so daß keine zufriedenstellende Messungen derselben vorgenommen werden konnten, und die anderen, obwohl glänzenden Flächen gaben auch keine besonders gute Reflexionen. Die Krystalle zeigen in konvergent polarisiertem Licht eine optische Axe, fast senkrecht zur Basis, wobei das Klinopinakoid Ebene der optischen Axen ist.

Typus 2:3.



Monoklin hemiedrisch;  $a:b:c = 3.3438:1:0.3544$ ; ( $\beta = 71^\circ 55\frac{1}{2}'$ .)

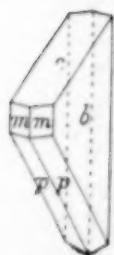


Fig. 25

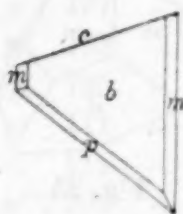


Fig. 26.

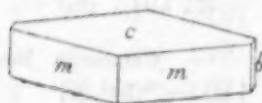


Fig. 27.

Die Krystalle dieses Salzes zeigen ein eigentümliches Wachstum. Eine der ausgezeichnetsten Formen sind die triangulären Blättchen, Fig. 25; Fig. 26 verdeutlicht die Projektion derselben auf das Klinopinakoid. Diese Krystalle werden oben von einer basischen und unten von einer Pyramidenfläche begrenzt, was bei denselben eine merkwürdige hemimorphe Entwicklung nach der Symmetrieebene verursacht. Verschiedener Habitus wurde beobachtet, teils lang prismatische, skelettartige, teils so einfache Formen, wie Fig. 27, aber bei fast allen tritt der hemiedrische Charakter deutlich hervor.

Die Krystalle maßen oft über zehn Millimeter im größten Durchmesser. Die Flächen waren glänzend und gaben ausgezeichnete Reflexion. Form und Winkel sind folgende:

$b, 010, i-i$        $c, 001, O$        $m, 110, i$        $p, 11\bar{1}, 1.$

Von der Pyramide bemerkte man nur hemiedrische Entwicklung.

Gemessen		Gemessen Berechnet	
$c \wedge m, 001 \wedge 110 =$	$72^\circ 51'$	$m \wedge p, 110 \wedge 11\bar{1} =$	$50^\circ 26'$
$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0 =$	$36^\circ 12'$	$b \wedge p, 010 \wedge 11\bar{1} =$	$74^\circ 17' \quad 74^\circ 14'$

Zwei Arten von Spaltbarkeit ließen sich beobachten: eine vollkommen parallel dem Klinopinakoid, die andere weniger vollkommen parallel der Basis. In polarisiertem Licht gaben die Klinopinakoidflächen eine Auslöschung mit einer Neigung von ungefähr  $23^\circ$  von der Vertikalaxe im spitzen Winkel  $\beta$ . Blättchen nach der Basis zeigen im konvergenten Licht eine optische Axe, nicht weit entfernt vom Mittelpunkt des Gesichtsfeldes. Die Ebene der optischen Axen ist das Klinopinakoid.



Diese Krystalle bieten ein ausgezeichnetes Beispiel der geneigten flächigen Hemiedrie dar, welche neuerdings von Prof. GEO. H. WILLIAMS<sup>1</sup> entwickelt wurde, der ihr häufiges Auftreten an Pyroxen nachgewiesen hat.

Typus 1:2.

	a	:	b	:	c.
CsHg <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> Monoklin	1.6099	:	1	:	1.3289, $\beta = 78^\circ 54'$
CsHg <sub>2</sub> ClBr <sub>4</sub> rhombisch	0.586	:	1	:	...
CsHg <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> „	0.590	:	1	:	1.15
CsHg <sub>2</sub> J <sub>5</sub> nicht gemessen.					

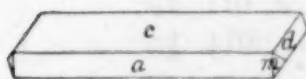


Fig. 28.

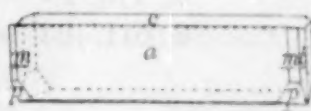


Fig. 29.

CsHg<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> wurde erhalten in dünnen, lattenförmigen Krystallen von über zehn Millimeter Länge in der Richtung der Symmetrie-Axe, aber von nicht über einem halben Millimeter im Durchmesser. Fig. 28 stellt einen einfachen und Fig. 29 einen Zwillingskrystall vor, bei welchem das Orthopinakoid Zwillingssebene ist. Formen und Winkel sind, wie folgt:

a, 100, $i-i$	c, 001, 0	d, 011, $1-i$
b, 010, $i-i$	m, 110, $i$	p, 111, $-1$ .

Zwei Orthodomen konnten gleichfalls identifiziert werden, nämlich,  $\bar{1}01$  und  $\bar{2}01$ , aber sie waren sehr klein und lieferten nur approximative Messungen.

	Gemessen	
$a \wedge c, 100 \wedge 001 =$	$78^\circ 54'$	
$a \wedge m, 100 \wedge 110 =$	$57^\circ 40'$	
$c \wedge d, 001 \wedge 011 =$	$52^\circ 31'$	
	Gemessen	Berechnet
$c \wedge m, 001 \wedge 110 =$	$84^\circ 5'$	$84^\circ 5'$
$m \wedge p, 110 \wedge 111 =$	$31^\circ 12'$	$31^\circ 8'$
$a \wedge p, 100 \wedge 111 =$	$58^\circ 4'$	$58^\circ 3'$
$b \wedge p, 010 \wedge 111 =$	$47^\circ 19'$	$47^\circ 19'$

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrie-Ebene, und die stumpfe Bisectrix schneidet die Basis fast unter einem Winkel von  $90^\circ$ .

<sup>1</sup> Am. J. sc. and arts 38, (1889), 115.



Fig. 30. so daß sie an kleine Cerussitzwillinge erinnern.

Formen und Winkel sind folgende:

$\text{CsHg}_2\text{ClBr}_4$	$\text{CsHg}_2\text{Br}_5$
$b, 010, i\bar{i}$	$b, 010, i\bar{i}$
$m, 110, i$	$n, 120, i\bar{i}$
$d, 011, 1\bar{i}$	$d, 011, 1\bar{i}$
	$e, 014, \frac{1}{2}\bar{i}$
	Gemessen Berechnet
$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0 = 60^\circ 44'$	
$b \wedge b, \text{Zwillings} = 60^\circ 35'$	$60^\circ 44'$
	Gemessen Berechnet
$b \wedge b, \text{Zwillings} = 61^\circ 5'$	
$b \wedge d, 010 \wedge 011 = 41^\circ 0'$	
$b \wedge n, 010 \wedge 120 = 40^\circ 20'$	$40^\circ 17'$
$b \wedge e, 010 \wedge 014 = 73^\circ 25'$	$73^\circ 57'$

Typus 1:5.

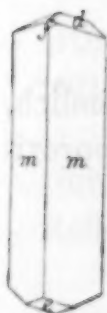


Fig. 31.

	a	b	c
$\text{CsHg}_5\text{Cl}_{11}$	Monoklin	0.7233	1 : 0.4675 $\beta = 85^\circ 51' 40''$
$\text{CsHg}_5\text{ClBr}_{10}$	"	0.7111	1 : 0.4561 $\beta = 85^\circ 29'$

Das Chlorid resultierte in prismatischen, volle zehn Millimeter langen Krystallen und besaß den Habitus von Fig. 31.

Formen und Winkel:

$m, 110, i$      $d, 011, 1\bar{i}$      $e, \bar{1}01, 1\bar{i}$      $f, 101, -1\bar{i}$

Das Doma  $f$  fehlte gewöhnlich.

	Gemessen	Berechnet
$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0 = 71^\circ 37'$		
$d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1 = 50^\circ 0'$		
$m \wedge e, \bar{1}10 \wedge \bar{1}01 = 66^\circ 8'$		
$d \wedge e, 011 \wedge \bar{1}01 = 41^\circ 21'$		$41^\circ 20\frac{1}{2}'$
	Gemessen	Berechnet
$m \wedge d, 110 \wedge 011 = 72^\circ 31'$		$72^\circ 31\frac{1}{2}'$
$m \wedge d, \bar{1}10 \wedge 011 = 78^\circ 49'$		$78^\circ 48'$
$d \wedge f, 011 \wedge 101 = 39^\circ 30'$		$39^\circ 29\frac{1}{2}'$
$e \wedge f, \bar{1}01 \wedge 101 = 65^\circ 43'$		$65^\circ 42'$



Das Chlorobromid  $CsHg_5ClBr_{10}$  ist viel unlöslicher, als das Chlorid, und konnte daher nur in Kryställchen von nicht über einen halben Millimeter größten Durchmessers erhalten werden. Den Habitus zeigt Fig. 32; derselbe ist sehr verschieden von dem des Chlorides.



Fig. 32.

Formen und Winkel sind folgende:

$m, 110, i$	$d, 011, 1\bar{1}$	$e, \bar{1}01, 1\bar{1}$
Gemessen		
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}10 = 70^\circ 40'$		
$d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1 = 48^\circ 54'$		
Gemessen		Berechnet
$d \wedge e, 011 \wedge \bar{1}01 = 40^\circ 58'$		
$m \wedge d, 110 \wedge 011 = 72^\circ 40'$		$72^\circ 40'$

Die Krystalle sind stark doppeltbrechend, und die Tafelchen zeigen im konvergent polarisierten Licht eine Bisectrix, fast senkrecht auf  $e$ . Die Ebene der optischen Axen ist das Klinopinakoid, der Winkel derselben klein. Die Interferenzfiguren lassen sich in interessanter Weise durch gefärbte Gläser beobachten. In der Hyperbolstellung ist die Figur fast einaxig, wenn man sie durch ein rotes Glas betrachtet, während, durch ein blaues Glas gesehen, die Hyperbeln fast mehr als  $15^\circ$  bis  $20^\circ$  getrennt erscheinen.

Sheffield Scientific School, New Haven, Mai 1892.

## Über Thallosulfit.

Von

KARL SEUBERT und M. ELTEN.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen)

Das Thallosulfit oder schwefligsaure Thalliumoxydul scheint bisher noch nicht dargestellt, bezw. beschrieben worden zu sein. Anlässlich einer Untersuchung über Metallsulfite hatten wir uns mit der Darstellung auch dieses Salzes zu befassen und geben nachstehend unsere Beobachtungen in Kürze wieder.

Thallosulfit wird am einfachsten erhalten durch Mischen der Lösungen von Thallosulfat und Natriumsulfit in dem von der Gleichung



geforderten Verhältnis.

Auf ein Molekulargewicht oder 503.22 Teile Thallosulfat sind erforderlich 125.86 Teile wasserfreies Natriumsulfit.

20 g Thallosulfat wurden in 80 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und zu dieser Lösung eine Auflösung von 13 g Natriumsulfit, dessen Gehalt an wasserfreiem Sulfit vorher durch Titrieren ermittelt und gleich 40 % gefunden war, in 40 ccm Wasser zugefügt. Nach wenigen Augenblicken schied sich ein feinkörnig krystallinischer Niederschlag aus, der sich bei 24stündigem Stehen der Flüssigkeit noch erheblich vermehrte. Diese später abgeschiedenen Anteile waren gröber krystallinisch und ließen unter einer starken Lupe kurze derbe Säulen erkennen. Nach Abgießen der Mutterlauge wurde zunächst mit 50 %igem Weingeist dekantiert, schliesslich aber mit ganz starkem Alkohol auf dem Saugfilter gewaschen, bis der Niederschlag sich frei von Sulfat zeigte, d. h. bis eine Probe desselben, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, mit Baryumnitrat keine Trübung mehr zeigte. Das Trocknen des Salzes geschah im Vacuum über Chlorcalcium.

Die Analyse des Salzes durch Bestimmung des Thalliums als Jodür lieferte auch bei Einhaltung aller vorgeschriebenen Versuchsbedingungen zu niedrige Resultate, die eher auf Thalliumsulfat, als auf das Sulfit stimmten; ebenso ergab die Titrierung der schwefligen Säure mit Jodlösung wenig übereinstimmende Zahlen.



Es wurde daher zur Ermittlung des Thalliumgehaltes die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft und der Rückstand nach dem Glühen als neutrales Thallosulfat gewogen.

Die Analysen I und II sind mit Substanz der gleichen Darstellung, und zwar mit einem durch Alkohol gefällten Präparate (vgl. unten), Analyse III aber mit dem aus wässriger Lösung abgeschiedenen Salze ausgeführt.

Anal. I. 0.4473 g Substanz lieferten 0.4582 g  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ , entspr. 0.37095 g od. 82.93 % Tl; Anal. II. 0.4322 g Substanz lieferten 0.4432 g  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ , entspr. 0.35881 g od. 83.02 % Tl; Anal. III. 0.9305 g Substanz ergaben 0.9573 g  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ , entspr. 0.77502 g od. 83.29 % Tl.

Wie schon oben erwähnt, ergab die jodometrische Bestimmung der schwefligen Säure stark voneinander abweichende und stets zu niedere Resultate, offenbar infolge von Nebenreaktionen, die sich durch vorübergehende Dunkelfärbung des zunächst rein hellgelb abgeschiedenen Thalliumjodürs bemerklich machten.

Ein der berechneten Menge in seinem Ergebnis am nächsten kommender Versuch lieferte nachstehende Daten:

1.714 g Substanz wurden zu 100 ccm in ausgekochtem Wasser gelöst; 31.0 ccm dieser Lösung waren zur Bindung des Jods in 20.55 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung erforderlich. Hieraus berechnet sich der Gehalt der Substanz an  $\text{SO}_3$  zu 0.2647 g oder 15.44 %.

Es wurde daher auf die Titrierung der schwefligen Säure ganz verzichtet und dieselbe gewichtsanalytisch in der Weise bestimmt, dafs, nach Entfernung des Thalliums durch Fällung als Thalliumjodür mittelst Jodkalium, im Filtrate die schweflige Säure mit Brom oxydiert und die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt wurde.

Anal. I. 0.3573 g Substanz lieferten 0.1755 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 0.06022 g oder 16.86 %  $\text{SO}_3$ .

Die Analysen, zusammen mit der qualitativ erwiesenen Abwesenheit von Schwefelsäure in dem Präparat, ergeben mit Sicherheit, dafs in der That das normale Thallosulfat,  $\text{Tl}_2\text{SO}_3$ , vorlag:

	Berechnet für $\text{Tl}_2\text{SO}_3$	Gefunden		
		I	II	III
$\text{Tl}_2$	83.61	82.93	83.02	83.29%
$\text{SO}_3$	16.39	16.86	—	—
	100.00	99.79		

Thallosulfat stellt, aus wässriger Lösung gefällt, bzw. auskrystallisiert, ein mehr oder weniger feinkörniges, krystallinisches Pulver dar, von weißer Farbe, die aber einen deutlichen Stich ins

Gelbliche erkennen läßt. Wird es in lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung in starken Alkohol einfiltriert, so fällt es als ein äußerst zartes Pulver von der Farbe des geblühten Zinkoxyds.

In kaltem Wasser ist das schweflige Thallium nur mäßig löslich, reichlicher in warmem und krystallisiert daraus beim Abkühlen allmählich in federförmigen Aggregaten feiner Nadeln. In 50%igem Alkohol ist es weit weniger löslich, als in Wasser, so daß man auf Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung des Salzes eine reichliche, zunächst rein weiße Fällung erhält; doch ist die Löslichkeit in stärker wasserhaltigem Alkohol immerhin noch recht merklich.

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab bei  $15.5^{\circ}$  aus 6.206 g gesättigter wässeriger Lösung 0.2070 g  $Tl_2SO_4$ , entspr. 0.2004 g  $Tl_2SO_3$ . Die Lösung enthielt demnach 3.23% Thallosulfit, und 100 Teile Wasser lösen mithin bei  $15.5^{\circ}$  3.34 Teile des Salzes, oder ein Teil desselben löst sich in 30 Teilen Wasser.

Das spezifische Gewicht des Salzes wurde im Pyknometer in Benzol bei  $19.8^{\circ}$  bestimmt und = 6.4273 gefunden, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur oder 6.4164 gegen Wasser von  $0^{\circ}$ . Das Thallosulfit ist also, trotz seines etwa 3% höheren Metallgehaltes, spezifisch etwas leichter als Thallosulfat, für welches das spezifische Gewicht 6.603 bis 6.77 angegeben wird.

Beim Übergießen mit verdünnten Säuren entwickelt das Salz schweflige Säure, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome färbt es sich zunächst dunkelgelb, dann plötzlich grau-schwarz und hinterläßt ein Gemenge von Sulfid, Sulfat und kleinen Kügelchen von metallischem Thallium.

Durch die Löslichkeit seines Sulfites in Wasser bietet Thallium, dieses „Schnabeltier unter den Metallen“, wie LAMY es bezeichnete, eine weitere Analogie mit den Alkalimetallen dar.



Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 18.

---

## **Vorlesungen über die Menschen- und Thierseele.**

Von  
**Wilhelm Wundt.**

Zweite umgearbeitete Auflage.

1892. M. 10.—, elegant gebunden M. 12.50.

---

## **Lehrbuch der Physiologie**

für akademische Vorlesungen und zum Selbststudium.

Begründet von **RUD. WAGNER**, fortgeführt von **OTTO FUNKE**,  
neu herausgegeben von

**Dr. A. Gruenhagen,**

Professor der Medizin. Physik an der Universität zu Königsberg i. Pr.

**Siebente, neu bearbeitete Auflage.**

Mit 285 in den Text gedruckten Holzschnitten. In drei Bänden.

M. 40.—. Geb. in Halbfranz M. 46.—.

---

## **Das Büchlein vom Leben nach dem Tode.**

Von

**Gustav Theodor Fechner.**

Dritte Auflage.

M. 1.50; geb. in Leinwand M. 2.50.

---

## **Wissenschaftliche Briefe**

von

**Gustav Theodor Fechner** und **W. Preyer.**

Nebst einem Briefwechsel

zwischen K. von Vierordt und Fechner sowie neun Beilagen.

Herausgegeben

von

**W. Preyer**

in Berlin.

Mit dem Bildnis Fechners und vier Holzschnitten.

---

**Paul Sollier.**

## **Der Idiot und der Imbecille.**

Eine psychologische Studie.

Ins Deutsche übersetzt von **Dr. Paul Brie**,  
I. Assistenzarzt an der Provinzial-Irrenanstalt zu Bonn.

Mit einem Vorwort von **C. Pelman**,  
Geheim. Medicinalrath und Professor ord. an der Universität zu Bonn.

Mit 12 Schrifttafeln. 1891. M. 5.—.

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg**, Hohe Bleichen 18.

---

---

## **Chemisches Central-Blatt.**

Vollständiges Repertorium

für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt in Leipzig.

Das Jahr 1892 umfaßt den **63. Jahrgang** dieses ältesten und vollständigsten aller referierenden wissenschaftlich-chemischen Journale.

Wöchentlich eine Nummer.

*Jede Nummer enthält ein systematisches Inhaltsverzeichnis und ein alphabetisches Namenregister.*

Jährlich 2 Bände. Preis des Bandes M. 30.—.

Wöchentlicher Überblick über die neueste *Litteratur aller Länder* auf allen Gebieten der Chemie. — *Referate systematisch* nach den Hauptzweigen der Chemie, innerhalb derselben nach dem Stoff geordnet.

I. *Physikalische Chemie.*

II. *Allgemeine Chemie.*

III. *Anorganische Chemie.*

IV. *Organische Chemie.*

V. *Gärungschemie und Bakteriologie.*

VI. *Physiologische Chemie.*

VII. *Medizinische Chemie.*

VIII. *Hygiene und Nahrungsmittelchemie.*

IX. *Pharmaceutische Chemie.*

X. *Agrikulturchemie.*

XI. *Mineralogische und geologische Chemie.*

XII. *Analytische Chemie.*

XIII. *Technische Chemie.*

*Notwendige Ergänzung aller Zeitschriften und Handbücher. — Gesamtbild der wissenschaftlichen Bewegung auf dem Gebiet der theoretischen und praktischen Chemie.*

Zahlreiche Abbildungen der neuesten Apparate.

Jeder Band zuverlässiges *Nachschlagebuch* über die Arbeiten aller Forscher und über alle für die Wissenschaft gewonnenen neuen Resultate.

Zu beziehen durch die meisten Buchhandlungen des In- und Auslandes, durch die Post, sowie direkt von der Verlagsbuchhandlung. Postzeitungsliste 1892 No. 1339.

➡ Probenummern unentgeltlich und postfrei. ➡

---

---



## Über einige Alkali-Jodate

von H. L. WHEELER;

mit krystallographischen Notizen von S. L. PENFIELD.<sup>1</sup>

Mit 2 Figuren im Text.

Während der Ausführung einer Untersuchung über die Doppelverbindungen von Jodtrichlorid mit Alkalichloriden<sup>2</sup> in diesem Laboratorium bemerkte man, wie sich bei der Darstellung von  $\text{KCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ ,  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  und  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  oft unter gewissen Bedingungen weisse Krystalle bildeten. Diese Verbindungen waren, wie sich erwies,  $\text{KCl} \cdot \text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ ,  $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$  und  $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ . Da sie nicht analog zusammengesetzt waren, obwohl sie sich unter ähnlichen Bedingungen gebildet hatten, und da die Salze vom Rubidium und Cäsium nicht beschrieben worden sind, unternahm ich eine Untersuchung derselben. Versuche, diese Verbindungen auf andere Methoden darzustellen, führten zur Entdeckung verschiedener anderer Jodate. Die neuen Verbindungen, welche dargestellt wurden, sind die folgenden:

$\text{RbJO}_3$	$\text{CsJO}_3$
$\text{RbJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$	$2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$
$\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$	$2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HJO}_3$
$\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$	$\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$
$3\text{RbCl} \cdot 2\text{HJO}_3$	

Die Verbindung, welche sich aus der Lösung des Kaliumpentahalogenids ausschied, ist schon beschrieben worden, aber da hier eine neue Darstellungsmethode vorliegt, und da dort einander widersprechende Erscheinungen, den Grad der Hydrierung betreffend, vorlagen, wurde sie von neuem untersucht.

Die Resultate der Untersuchung über die Rubidiumsalze zeigen, dafs das normale Jodat das einzige aus der Reihe ist, welches unverändert aus einer wässerigen Lösung umkrystallisiert werden kann. Was die Cäsiumverbindungen betrifft, so werden das normale Jodat und das Salz  $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$  nicht durch Wasser zersetzt. Die anderen Cäsiumjodate liefern beim Umkrystallisieren aus Wasser  $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$  und nicht das normale Jodat; sie zeigen somit einen interessanten Unterschied zwischen den Rubidium- und Cäsiumverbindungen.

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 2, 255.

Tendenz der sauren Rubidiumjodate ist, sich in einem höheren Grade der Hydrierung auszuschcheiden, als die entsprechenden Cäsiumverbindungen.

Es ist fernerhin interessant, daß sich die Bildung der Doppelverbindungen von normalem Chlorid und Jodsäure nicht beobachten liefs, wenn man die Komponenten mischte. Beim Rubidium erhielt man Produkte, welche sich als  $\text{RbJO}_3$ ,  $\text{RbJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$  oder  $\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$  erwiesen, je nach der Konzentration der Lösungen und dem Überschufs an  $\text{RbCl}$  oder  $\text{HJO}_3$ . Andererseits wird auf Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von Rubidiumjodat, wenn die Säure verdünnt ist,  $\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$  gebildet; ist sie konzentriert, so wird das Jodat vollständig zersetzt. Ähnliche Versuche, welche man mit Cäsiumchlorid und Jodsäure anstellte, lieferten nicht die besondere Doppelverbindung  $\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$ , sondern liefen in jedem Falle auf die Bildung von  $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$  hinaus.

#### Methode der Analyse.

Nachdem die Substanzen wie es anderswo im Detail beschrieben ist, zur Analyse dargestellt waren, bestimmte man die Halogene durch Reduzieren der Jodatlösung mit Schwefeldioxyd, und darauffolgende Fällung mit Silbernitrat in Gegenwart von Salpetersäure. Dieser Niederschlag wurde dann in einem Chlorstrom erhitzt, indem man so die Probe auf Chlor und seine Bestimmung in einer Operation verband. Im Filtrat vom Silberniederschlag wurde das Alkalimetall nach Entfernung des Silberüberschusses durch Schwefelwasserstoff als Sulfat bestimmt. Sauerstoff wurde in einer gesonderten Portion durch Fällern mit Silbersulfat, Trocknen des Niederschlages bei  $100^\circ$  und Bestimmung des Verlustes beim Glühen bestimmt. Dann wurden in diesem Rückstand doppelte Halogenbestimmungen vorgenommen. Im Falle, daß die Verbindungen die Gruppe  $\text{J}_2\text{O}_5$  enthielten, wo man einen Fehler eingeführt hätte, wenn der Sauerstoff in dieser Weise bestimmt ward, wurde die Substanz selbst geglüht und der Sauerstoff aus dem Verlust berechnet. Die Gegenwart von Wasser in diesen Verbindungen wurde durch direkte Wägung desselben in einem Chlorcalciumrohr bestimmt, indem man die Substanz in einem Verbrennungsrohr glühte, welches eine Mischung von Bleichromat und Bleioxyd enthielt.

Normales Rubidium-Jodat. — Diese Verbindung wurde dargestellt durch Zusatz von einem Molekül Jodpentoxyd in starker oder verdünnter wässriger Lösung zu einer Lösung von einem



Molekül Rubidiumkarbonat. Wenn die Lösungen konzentriert sind, so scheidet sich das Jodat als ein sandiger Niederschlag aus; sind sie aber heiß und verdünnt, so scheidet es sich beim Erkalten in kleinen Körnern oder als eine krystallinische Kruste aus. Bei  $23^{\circ}$  lösen 100 Teile Wasser 2.1 Teile des Salzes. Die Verbindung ergab nach dem Filtrieren an der Pumpe, Waschen mit wenig Wasser und Trocknen zwischen Papier bei der Analyse die folgenden Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $\text{RbJO}_3$
Rubidium	32.17	32.82
Jod	48.50	48.75
Sauerstoff	20.59	18.43

Beim Erhitzen dekrepitiert das Salz stark, schmilzt, giebt Sauerstoff, aber kein Jod ab, und der Rückstand besteht aus Rubidiumjodid. Salzsäure löst es in der Kälte leicht zu einer schwach gelb gefärbten Lösung, deren Farbe sich beim Stehen verstärkt. Beim Erwärmen wird Chlor entwickelt, und die Lösung wird wieder hellgelb durch Bildung von Jodtrichlorid. Beim Kochen mit starker Salzsäure wird  $\text{RbCl} \cdot \text{ClJ}^1$  gebildet, welches sich beim Erkalten ausscheidet.

Die Bildung von normalem Rubidiumjodat wurde auch beobachtet: wenn eine heiße, verdünnte, wässrige Lösung von Jodtrichlorid mit Rubidiumkarbonat behandelt ward. Die so erhaltene Verbindung lieferte bei der Analyse 48.43 % Jod. Ferner, wenn man die Jodsäure in einer starken heißen Lösung von Rubidiumchlorid auflöste und die Mischung zur Krystallisation stehen ließ. Dieser Körper wurde durch eine Rubidium-Bestimmung identifiziert, welche 32.58 % ergab. Überhaupt liefern die Rubidium-Jodate alle diesen Körper, wenn man sie in heißem Wasser löst und die Lösungen krystallisieren läßt. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte dekrepitierten beim Erhitzen und gaben kein Jod ab. Eine Rubidiumbestimmung in der Substanz, welche aus  $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$  gewonnen war, ergab 32.76 %; eine solche aus  $\text{RbCl} \cdot 2\text{HJO}_3$  32.22 %.

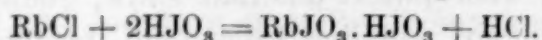
Saures Rubidium-Jodat. — Dasselbe wurde erhalten, indem man warme Lösungen von einem Molekül Jodpentoxyd und zwei Molekülen Rubidiumchlorid miteinander mischte. Die Verbindung scheidet sich gewöhnlich beim Erkalten als schweres krystallinisches Pulver aus. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser; heißes Wasser löst sie leichter, und beim Erkalten scheidet sich das normale Jodat

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 1, 451.

aus; in Alkohol ist sie unlöslich. Die Krystalle wurden an einer Pumpe filtriert, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und dann zwischen Papier geprefst. Eine Analyse derselben nach dem Trocknen bei 100° ergab die folgenden Resultate, wobei man den Sauerstoff aus der Differenz bestimmte:

	Gefunden	Berechnet für $\text{RbJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$
Rubidium	20.13	19.58
Jod	58.12	58.19
Sauerstoff	21.46	21.99
Wasserstoff	0.29	0.23

Die Reaktion, welche bei der Darstellung dieser Verbindung stattfindet, entspricht wahrscheinlich der folgenden Gleichung:



Die so in Freiheit gesetzte Salzsäure wirkt auf einen Teil der Jodsäure ein, es entwickelt sich Chlor, und die Lösung wird gelb. Beim Erhitzen dekrepitiert das Salz nicht, sondern schmilzt zu einer gelben Masse, giebt Wasser ab, dann Jod und spritzt endlich unter Entwicklung von Sauerstoff. Der Rückstand besteht aus Rubidiumjodid.

Zweifach saures Rubidium-Jodat,  $\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$ . — Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 5 g  $\text{RbJO}_3$  in 50 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, dann 13 g Jodpentoxyd in 50 ccm Wasser hinzugefügt; die Mischung ward auf die Hälfte ihres Volums eingeeengt und erkalten gelassen. Der Körper scheidet sich als schweres krystallinisches Pulver ab. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser. Löst man ihn in heißem Wasser und läßt die Lösung krystallisieren, so scheidet sich  $\text{RbJO}_3$  ab. Die auf oben angegebene Weise erhaltene Substanz wurde von der Mutterlauge durch Filtration an der Pumpe getrennt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

	Gefunden		Berechnet für $\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$
Rubidium	13.93	14.13	13.96
Jod	61.91	62.48	62.20
Sauerstoff	23.74		23.51
Wasserstoff	0.42		0.33

Diese Verbindung verliert kein Wasser bei 100°. Beim Erhitzen dekrepitiert sie nicht, sondern schmilzt, giebt Wasser ab, dann Jod und Sauerstoff, indem sie Rubidiumjodid als Rückstand läßt. Man erhielt die Verbindung ebenfalls durch Zusatz von 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.1 zu 5 g  $\text{RbJO}_3$  in 20 ccm Wasser. Man



erwärmte die Mischung, bis alles  $\text{RbJO}_3$  sich gelöst hatte. Sie ergab eine schwach gelbe Lösung, deren Farbe sich langsam verstärkte. Beim Stehen erhielt man eine gut krystallisierte Probe der besprochenen Verbindung, welche 14.13 % Rubidium und 62.19 % Jod enthielt.

Der Zusatz einer gesättigten Lösung von Rubidiumchlorid zu sirupartiger Jodsäure bringt einen Niederschlag hervor, welcher sich im Überschufs von Jodsäure wieder löst. Versetzt man mit mehr Rubidiumchlorid und hält das Ganze über eine Lampe, so erreicht man einen Punkt, in dem sich in der heißen Lösung ein Niederschlag zu bilden beginnt. Es ist das die vorliegende Verbindung; sie wurde identifiziert durch eine Rubidium- und eine Jod-Bestimmung; diese ergaben 14.17 % Rubidium und 61.83 % Jod.

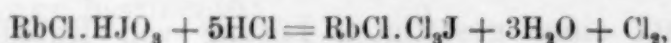
$\text{RbCl.HJO}_3$ . — Dieses Salz kann einfach dadurch dargestellt werden, dafs man eine gesättigte Lösung von  $\text{RbCl.Cl}_3\text{J}$  einige Stunden stehen läfst, wobei sich grofse, farblose Prismen bilden, welche an den Platten von  $\text{RbCl.Cl}_3\text{J}$  haften. Wenn man nach Entfernung der Krystalle die Lösung erwärmt, um das Pentahalogenid aufzulösen, und abermals Chlor einleitet, so liefert sie keinen weiteren Niederschlag des Körpers. Das läfst sich erklären durch die That-  
sache, dafs so viel Salzsäure in der Lösung gebildet wird, dafs der Entstehung dieser Verbindung vorgebeugt wird. Die Krystalle bleiben unter dem Einflufs der Luft unverändert. Durch Behandlung mit kaltem Wasser werden sie zersetzt, indem sie ihren Glanz verlieren und weifs werden. Die Lösung besitzt saure Reaktion gegen Lackmus. Die heiße gesättigte Lösung dieser Verbindung giebt beim Erkalten das normale Jodat. Das zur Analyse benutzte Material war mechanisch vom anhängenden  $\text{RbCl.Cl}_3\text{J}$  gesondert und an der Luft getrocknet.

	Gefunden		Berechnet für $\text{RbCl.HJO}_3$ .
Rubidium	28.88		28.78
Jod	42.29	42.62	42.76
Chlor	12.09	12.13	11.95
Sauerstoff	16.33		16.16
Wasserstoff		0.26	0.33.

Dieses Salz kann ebenfalls dargestellt werden durch Zusatz einer starken wässerigen Lösung von Rubidiumhydroxyd zu einer starken Lösung von Jodtrichlorid in Wasser. Dabei erhält man zuerst einen Niederschlag von der Verbindung  $3\text{RbCl.2HJO}_3$ , und die Lösung liefert, wenn man sie für wenige Tage sich selbst überläßt,

die großen, gut entwickelten Krystalle von  $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$  ohne Beimengung von  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ . Dieselben wurden identifiziert durch ihre Krystallform.

Beim Erwärmen der Krystalle mit Salzsäure wird  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  gebildet, wahrscheinlich gemäß der folgenden Gleichung:



und das  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  liefert bei weiterem Erhitzen  $\text{RbCl} \cdot \text{ClJ}$  unter Freiwerden von Chlor. Erhitzt man die Substanz, so schmilzt sie, giebt Wasser, Jodchlorid und Sauerstoff ab, und der Rückstand besteht aus Rubidium-Chlorid und -Jodid. Eine Bestimmung der Halogene in diesem Rückstand ergab 3.52 % Chlor und 53.66 % Jod.

$3\text{RbCl} \cdot 2\text{HJO}_3$ . — Diese Verbindung, welche der Natriumverbindung  $3\text{NaCl} \cdot 2\text{NaJO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , die RAMMELSBERG<sup>1</sup> beschrieben hat, sowie dem Salz  $3\text{NaJ} \cdot 2\text{NaJO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ , das PENNY<sup>2</sup> erhielt, oder nach MARIGNAC<sup>3</sup>  $3\text{NaJ} \cdot 2\text{NaJO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  entspricht, außer daß sie kein Krystallwasser enthält, wurde auf zwei Methoden dargestellt. Man erhielt sie durch Zusatz einer heißen, starken wässerigen Lösung von Rubidiumhydroxyd zu einer starken Lösung von Jodtrichlorid, [mit letzterer im Überschufs. Dann filtrierte man die Mischung heiß, und beim Erkalten schied sich eine Masse von feinen Nadeln aus. Die Mutterlauge lieferte beim Stehen die großen Krystalle von  $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$ . Die Nadeln sind an der Luft und bei 100° beständig. Aus der heißen, gesättigten, wässerigen Lösung der Verbindung scheidet sich beim Erkalten das normale Jodat aus.

Die Bildung der obigen Verbindung wurde ebenfalls beobachtet auf Zusatz einer starken Lösung von Rubidiumcarbonat zu einer heißen gesättigten Lösung von  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ , mit letzterer im Überschufs. Die so erhaltenen farblosen, dünnen, durchsichtigen Nadeln scheiden sich gewöhnlich in Gruppen strahlenförmig von einem Punkte an der Oberfläche der gelben Krystalle von  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  aus ab. Nach mechanischer Sonderung der farblosen Krystalle vom Pentahalogenid wurden sie an der Luft auf Papier getrocknet und dann analysiert, während man das nach der vorhergehenden Methode gewonnene Material bei 100° trocknete.

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* **44**, 548; **115**, 584.

<sup>2</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **37**, 202.

<sup>3</sup> *Jahresber.* (1857), 124; *Ann. Min.* [5], **9**, 1.



	Aus RbOH und JCl <sub>3</sub>		Aus Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und RbCl.Cl <sub>3</sub> J.		Berechnet für 3RbCl.2HJO <sub>3</sub> .
Rubidium	35.41	34.58	35.78		35.87
Jod	35.27	36.00	35.87	35.81	35.52
Chlor	14.99	14.82	15.26	15.16	14.90
Sauerstoff		13.15		13.64	13.43
Wasserstoff		0.29		0.30	0.28.

Beim Erhitzen dekrepitiert die Substanz nicht, sondern schmilzt und giebt Jodchlorid ab, und der Rückstand besteht aus einer Mischung von Rubidium-Chlorid und -Jodid. Eine Probe dieses Rückstandes ergab bei der Analyse 9.68% Chlor und 38.91% Jod.

Normales Cäsium-Jodat, CsJO<sub>3</sub>. — Dasselbe wurde dargestellt durch Zusatz einer mäßig starken wässerigen Lösung von Jodsäure zu einer starken Lösung von Cäsiumcarbonat, wobei man für einen Überschufs des Carbonats Sorge trug. Nach dem Zusatz aller Jodsäure kochte man die Lösung. Beim Erkalten schied sich eine krystallinische Masse aus, die scheinbar aus kleinen Würfeln bestand. Bei 24° lösen 100 Teile Wasser 2.6 Teile des Salzes; es ist unlöslich in Alkohol. Zur Analyse wurde der Körper dargestellt durch Filtrieren an der Pumpe, Waschen mit kaltem Wasser, Pressen zwischen Papier und Trocknen bei 100°.

	Gefunden		Berechnet für CsJO <sub>3</sub> .
Cäsium	43.08	43.53	43.18
Jod	40.84		41.23
Sauerstoff	15.74		15.59

Derselbe Körper wurde auch bei Versuchen erhalten, ein dem 3RbCl.2HJO<sub>3</sub> entsprechendes Cäsiumsalz darzustellen durch Zusatz von Cäsium-Hydroxyd oder -Carbonat in mäßig starker wässeriger Lösung zu einer starken Lösung von Jodtrichlorid im Überschufs, wobei er sich auf einmal in Gestalt eines weissen sandigen Niederschlages abschied, welcher unter dem Mikroskop ersichtlich aus durchsichtigen Körnern von unbestimmter Form bestand. Wenn das Jodtrichlorid nicht nahezu mit dem Carbonat gesättigt wird, so erhält man CsCl.Cl<sub>3</sub>J oder CsCl.ClJ<sup>1</sup>, mit dem Jodat gemischt. Eine Jod- und Sauerstoff-Bestimmung im luftgetrockneten Salz ergab 40.55 und 40.83% Jod und 15.67% Sauerstoff. Wenn man das Jodat erhitzt, so giebt es kein Jod ab, sondern schmilzt und entwickelt Sauerstoff; der Rückstand besteht aus Cäsiumjodid.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 1, 85 und 2, 257.

$2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ . — Diese Substanz kann man in reinem Zustand und in reichlicher Menge darstellen durch Mischen einer mäßig verdünnten wässerigen Lösung von zwei Molekülen Cäsiumchlorid mit einem Molekül Jodpentoxyd, das in wenig Wasser gelöst war. Jeden Niederschlag, der sich etwa gebildet hat, löst man durch Erwärmen, und, wenn nötig, in mehr Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung als sandiges Pulver aus. Sie kann mit Wasser gewaschen und ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiert werden; auch aus verdünnten Lösungen von Jodsäure läßt sie sich umkrystallisieren. Bei  $21^\circ$  lösen 100 Teile Wasser 2.5 Teile dieses Salzes; in Alkohol ist es unlöslich. Das zur Analyse benutzte Material wurde nach dem Pressen zwischen Papier an der Luft getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ .
Cäsium	27.93	28.00
Jod	53.42	53.47
Sauerstoff	18.69	18.53.

Diese Verbindung scheidet sich stets zusammen mit den Krystallen von  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  aus, wenn man das letztere in Abwesenheit von Salzsäure darstellt. Die Ausbeute ist nicht sehr groß. Man erhält sie so in Form kleiner rundlicher, weißer Klümpchen, welche bei naher Betrachtung sichtlich in Paaren vorkommen, indem die zwei Klümpchen an entgegengesetzten Seiten einer dünnen Schicht des Pentahalogenids sitzen. Sie wurden mechanisch von dem Pentahalogenid getrennt, ohne daß man zur Darstellung für die Analyse Wasser anwandte, um die Verbindung zu waschen. Die folgenden Resultate sind zu ihrer Identifizierung ausreichend:

Cäsium	29.11
Jod	50.21
Sauerstoff	18.99
Chlor	3.24.

Dieselbe Verbindung wurde auch auf folgende Methoden erhalten. Durch Mischen von 6g  $\text{CsJO}_3$ , 20 ccm Wasser und 10 ccm  $\text{HCl}$  vom spez. Gew. 1,1. Man kochte die Mischung, sie wurde gelb, und es entwickelte sich Chlor. Beim Erkalten schied sich die Substanz als krystallinische Kruste aus. Sie wurde identifiziert durch eine Cäsiumbestimmung, welche 28.40 % ergab.

Die Verbindungen  $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HJO}_3$  und  $\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$  liefern diesen Körper, wenn ihre heißen gesättigten Lösungen erkalten.



Eine Cäsiumbestimmung in den so erhaltenen Produkten ergab 27.94, bzw. 28.12 %.

Behandelt man diesen Körper mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.1, so wird die Lösung gelb, entwickelt beim Erwärmen Chlor und liefert nach dem Einengen auf dem Wasserbad beim Erkalten gut krystallisiertes  $\text{CsCl} \cdot \text{ClJ}$ . Eine Analyse ergab 50.63 % Cäsiumchlorid, während sich für  $\text{CsCl} \cdot \text{ClJ}$  50.90 % berechnet.

Beim Erhitzen im engen Rohr giebt er keinen Beschlag von Wasser, giebt Jod ab, und schmilzt dann unter Entwicklung von Jod und Sauerstoff. Der Rückstand besteht aus Cäsiumjodid.

$2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HJO}_3$ . — Dieser Körper wurde erhalten durch Zusatz von 5 g  $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$  zu einer kochenden Lösung von 25 g Jodpentoxyd in genügend Wasser, um einen Sirup zu bilden. Dann fügte man Wasser hinzu, und der dadurch hervorgerufene Niederschlag erwies sich als die bezeichnete Verbindung. So dargestellt, scheidet sie sich als fein verteilter amorpher Niederschlag aus, welcher an der Luft oder bei 100° getrocknet werden kann, ohne Wasser zu verlieren. Sie ist schwer löslich in Wasser und liefert beim Umkrystallisieren aus einer wässrigen Lösung  $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ . Eine Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab;

	Gefunden	Berechnet für $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HJO}_3$ .
Cäsium	19.71	20.43
Jod	57.68	58.52
Sauerstoff	20.41	20.89
Wasserstoff	0.12	0.16

Wasserbestimmungen in Proben, welche an der Luft auf Papier getrocknet waren, ergaben 1.45 und 1.38 %; die Theorie verlangt 1.44.

Beim Erhitzen giebt die Substanz Wasser und Jod ab, dann Sauerstoff, während der Rückstand aus Cäsiumjodid besteht.

•  $\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$ . — Dasselbe wurde bei einem Versuche erhalten, die Ausbeute von  $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$  zu steigern, durch Zusatz einer ziemlich geringen Menge von Cäsiumcarbonat zu einer heißen gesättigten Lösung von  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ , wobei sich beim Erkalten und Stehenlassen der Mischung farblose, flache, durchsichtige Prismen an den vorher gebildeten gelben Krystallen von  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  ausschieden. Diese farblosen Prismen wurden aus der Lösung herausgesucht, auf Papier getrocknet und mechanisch so weit wie möglich von jedem anhängenden  $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  getrennt. Dieselben ergaben bei der Analyse die folgenden Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$
Cäsium	38.09		38.60
Jod	36.08	36.29	36.86
Chlor	11.69	11.82	10.31
Sauerstoff	13.85		13.94
Wasserstoff	0.30		0.29

Die Krystalle bleiben unter dem Einfluß von trockener Luft unverändert, wenn man sie aber mit Wasser behandelt, so werden sie sofort undurchsichtig. Beim Umkrystallisieren aus Wasser liefern sie  $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ . Beim Erhitzen giebt die Substanz Wasser und Jodchlorid ab, schmilzt und verliert Sauerstoff, während der Rückstand aus Cäsium-Chlorid und -Jodid besteht. Beim Erwärmen mit Salzsäure erleidet sie dieselbe Zersetzung, wie die entsprechende Rubidium-Verbindung.

$\text{KCl} \cdot \text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ . — Diese Verbindung ist früher dargestellt worden durch Behandlung von  $\text{KJO}_3$  mit Salzsäure oder durch Behandlung einer Lösung von Jodtrichlorid mit Kalium-Hydroxyd oder -Carbonat. Sie ist von SERULLAS<sup>1</sup> und RAMMELSBERG<sup>2</sup> als wasserfrei bezeichnet worden, und man legte dem Salze die Formel  $2\text{KCl} \cdot 2\text{KJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$  bei. MILLON<sup>3</sup> schloß aus seiner Kalibestimmung in diesem Salze, daß die Substanz ein Molekül Wasser enthielt, doch machte er keine Bestimmung davon. Endlich führte MARIGNAC,<sup>4</sup> welcher das Salz eingehender untersuchte, eine Wasserbestimmung aus, indem er die Substanz bei 100° trocknete, dann in einem Rohr mit metallischem Kupfer glühte, das Wasser in einem Rohr mit Schwefelsäure auffing und wog.

Die Verbindung, die aus einer Lösung von  $\text{KCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  erhalten worden war, schied sich in glänzenden, durchsichtigen, an der Luft beständigen Prismen aus. Sie enthielt Wasser entsprechend der Formel  $2\text{KCl} \cdot 2\text{KJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{KCl} \cdot \text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ . Eine Analyse des luftgetrockneten Salzes ergab die folgenden Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $\text{KCl} \cdot \text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$
Kalium	16.94	16.83	16.82
Jod	54.46		54.66
Chlor	7.72		7.64
Sauerstoff			20.66
Wasserstoff	0.20		0.22

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [2], **43**, 113.

<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3], **9**, 407.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.* **97**.

<sup>4</sup> *Jahresb.* (1856), 298. *Ann. Min.* [5], **9**, 1.



Demgemäß sind diese Verbindung und die von MARIGNAC erhaltene identisch.

Beim Glühen giebt sie Wasser, Jodchlorid und Sauerstoff ab, während der Rückstand aus Jod- und Chlor-Kalium besteht. Eine Analyse dieses Rückstandes ergab 2.39% Chlor und 70.87% Jod.

Verfasser benutzt diese Gelegenheit, Herrn Prof. H. L. WELLS für die Überlassung des Materials zu dieser Untersuchung und für wertvolle Ratschläge seinen Dank auszusprechen, sowie Herrn Professor S. L. PENFIELD, welcher freundlicherweise die krystallographischen Beschreibungen geliefert hat.

Bemerkungen zu der Krystallform von  $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$  und  $\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$ ;  
von S. L. PENFIELD.

### $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$ .

Die Form von  $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$  ist monoklin. Die Krystalle sind hochgradig modifizierte, doppelt begrenzte Prismen: Fig. 1. Die Flächen geben helle Reflexe, und die Messungen, welche als grundlegend ausgewählt wurden, sind in der Winkeltabelle durch ein Sternchen bezeichnet.



Fig. 1.

Die Axenverhältnisse und Formen sind folgende:

$$a : b : c = 0.9830 : 1 : 0.7577, \beta = 100^\circ 00' = 87^\circ 56'$$

$$a, 100, i-i \quad l, 320, i-\frac{3}{2} \quad d, 011, 1-i \quad g, 102, \frac{1}{2} -i \quad q, 142, -2-4$$

$$b, 010, i-i \quad m, 110, I \quad e, 101-1-i \quad o, 211, -2-2 \quad s, 211, 2-2$$

$$c, 001, 0 \quad n, 120, i-2 \quad f, 101, 1-i \quad p, 111, -1 \quad u, 111, 1$$

	Gemessen.	Berechnet.		Gemessen.	Berechnet
$a \wedge c, 100 \wedge 001 =$	$87^\circ 56'$		$a \wedge d, 100 \wedge 011 =$	$88^\circ 29'$	$88^\circ 21'$
$a \wedge e, 100 \wedge 101 =$	$51^\circ 5'$		$a \wedge s, 100 \wedge 211 =$	$38^\circ 32'$	$39^\circ 47'$
$c \wedge d, 001 \wedge 011 =$	$37^\circ 8'$		$a \wedge u, 100 \wedge 111 =$	$59^\circ 57'$	$59^\circ 38'$
$a \wedge l, 100 \wedge 320 =$	$33^\circ 13'$	$33^\circ 13'$	$e \wedge p, 101 \wedge 111 =$	$30^\circ 28'$	$30^\circ 31'$
$a \wedge m, 100 \wedge 110 =$	$44^\circ 7'$	$44^\circ 29\frac{1}{2}'$	$f \wedge u, 101 \wedge 111 =$	$31^\circ 22\frac{1}{2}'$	$31^\circ 24'$
$a \wedge n, 100 \wedge 120 =$	$62^\circ 42'$	$63^\circ 1\frac{1}{2}'$	$p \wedge q, 111 \wedge 142 =$	$26^\circ 36'$	$26^\circ 30'$
$a \wedge o, 100 \wedge 211 =$	$38^\circ 19'$	$38^\circ 28\frac{1}{2}'$	$c \wedge g, 001 \wedge 102 =$	$21^\circ 17'$	$21^\circ 20'$
$a \wedge p, 100 \wedge 111 =$	$57^\circ 13'$	$57^\circ 14'$	$c \wedge f, 001 \wedge 101 =$	$38^\circ 26'$	$38^\circ 23\frac{1}{2}'$

### $\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$ .

Die Form von  $\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$  ist monoklin. Die Krystalle aus der einen Ausbeute, welche untersucht wurde, waren etwa 5 mm lang und besaßen den Habitus, wie ihn Fig. 2 zeigt. Sie waren am Ende verkümmert und wuchsen gewöhnlich in strahlenförmigen und divergierenden Gruppen. Die Flächen waren nicht sehr vollkommen,

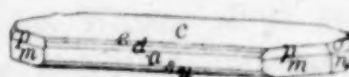


Fig. 2.

und nur annähernde Messungen konnten ausgeführt werden. Die als grundlegend ausgewählten sind die folgenden:

$$\begin{aligned} m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}10 &= 90^\circ 12' & m \wedge p, 110 \wedge 221 &= 24^\circ 37' \\ a \wedge p, 100 \wedge 221 &= 49^\circ 53'. \end{aligned}$$

Die Axenverhältnisse und Formen sind die folgenden:

$$\begin{aligned} a:b:c &= 0.9965:1:0.7698, \beta = 100 \wedge 001 = 89^\circ 53\frac{1}{2}' \\ a, 100, i\bar{i} & \quad m, 110, I & \quad d, 403, -\frac{4}{3}-\bar{i} & \quad s, \bar{4}03, \frac{4}{3}-\bar{i} & \quad p, 221, -2 \\ c, 001, 0 & \quad n, 130, i-3 & \quad e, 203, -\frac{2}{3}-\bar{i} & \quad u, 203, \frac{2}{3}-\bar{i} & \quad o, 263, -2\bar{3} \end{aligned}$$

Die Pyramiden  $p$  und  $o$  fehlten häufig. Die Orthodomen  $d, e, s$  und  $u$  waren sehr konstant in ihrer Ausbildung und gaben den Krystallen einen orthorhombischen Habitus. In Anbetracht des gekrümmten und gefurchten Charakters der Flächen konnte die Symmetrie durch Messung nicht genügend bestimmt werden, doch die optischen Eigenschaften zeigten, daß die Krystalle wirklich monoklin, waren. Im polarisierten Licht zeigen die Tafeln eine Auslöschung parallel der Orthoaxe, und im konvergenten Lichte kann man eine der optischen Axen und die scharfe Bisektrix nahe an den Grenzen des Gesichtsfeldes sehen. Die Ebene der optischen Axen ist das Klinopinakoid.

Es sind diese beiden Salze, obwohl ganz verschieden in ihrem Krystallhabitus, sich sehr ähnlich in ihren Axenverhältnissen.

*Sheffield Scientific School, April 1892.*



## Über die Bestimmung und Entwässerung des Silberoxydes.

Von

M. CAREY LEA.<sup>1</sup>

Bei einigen analytischen Methoden war es nötig, das Silberoxyd zu bestimmen, und es fragte sich nun, bei welcher Temperatur das feuchte Oxyd vollständig getrocknet war, und wann es anfang, Sauerstoff abzugeben. Da sich hierüber keine Angaben fanden, so wurden die betreffenden Daten bestimmt; vielleicht sind die erhaltenen Resultate auch anderen Forschern von Nutzen.

Feuchtes, mit ganz reinem Ätznatron (aus metallischem Natrium dargestellt) gefälltes, dann gründlich ausgewaschenes Silberoxyd wurde zwanzig Stunden lang bei 100° getrocknet. Von dieser Substanz wurden 1.5528 g weitere zwanzig Stunden auf 100° erhitzt; sie wogen nachher 1.5524 g, verloren mithin 0.0004 g. Sie wurden weiterhin fünf Stunden lang auf 160°—165° gehalten, wogen alsdann 1.5389 g, verloren also 0.0135 g. Jetzt fünf Minuten im Ofen erhitzt, verloren sie dabei aber nicht an Gewicht. Geglüht, ergab das Oxyd alsdann 1.4358 g metallisches Silber.

Nimmt man das Atomgewicht des Silbers = 107.76 und Sauerstoff = 16, so enthält Silberoxyd 6.92 % (genauer 6.917 %) Sauerstoff.

Aus den obigen Versuchen folgt: daß feuchtes Silberoxyd, nach vierzigstündigem Erhitzen bei 100°, beim Glühen verlor: 7.51 %, daß dasselbe Oxyd, nach zehnstündigem Trocknen bei 160–165°, beim Glühen verlor..... 6.70 %, daß für  $\text{Ag}_2\text{O}$  der O-Gehalt sich berechnet auf..... 6.92 %.

Es folgt daraus, daß nach vierzigstündigem Trocknen bei 100° das Oxydgewicht konstant ist und noch 0.59 % Feuchtigkeit zurückhält; daß es nach dem Erhitzen auf 160—165° bis zur Gewichtskonstanz 0.22 % Sauerstoff verloren hat.

Darauf versuchte man dadurch, daß man das zweite Mal bei niedrigerer Temperatur kürzere Zeit erhitzte, das Wasser allein auszutreiben. Silberoxyd, zwanzig Stunden lang bei 100° getrocknet, wurde zwei Stunden auf 130—135° erhitzt. Davon wurden 1.8043 g

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von A. ROSENHEIM. Zugleich veröffentlicht im *Am. J. sc. and arts (Sill.)*.

geglüht; es verblieben 1.6701 g Silber, entsprechend einem Glühverlust von 7.44%. Es waren also nur 0.07% mehr weggegangen, als beim bloßen Erhitzen auf 100°, und es zeigte sich, daß auch bei 130—135° das Oxyd nicht entwässert wurde.

Hieraus mußte man offenbar folgern, daß der Punkt, bei dem die letzten Spuren Wassers weggehen, sehr nahe bei der Temperatur liegt, bei welcher der Sauerstoff abgespalten wird. Man kann aber zeigen, daß dem nicht so ist, und daß der Sauerstoff lange vor den letzten Teilen Wassers entweicht. Man weist es mit Hilfe der sehr scharfen Photochlorid-Reaktion nach, die ich vor einigen Jahren beschrieben habe. Befeuchtet man das bis zur Gewichtskonstanz bei 100°, wie oben beschrieben, getrocknete Oxyd mit verdünnter Salzsäure, so erhält man ein dunkel-lilafarbenes Chlorid. Diese Farbe beweist die Gegenwart von Chlorür infolge der Reduktion eines Teiles des Oxydes zu Oxydul. Das Chlorür bildet mit dem Chloride ein lichtempfindliches Chlorid (Photochlorid), das durch die erwähnte Färbung charakterisiert ist.

Demnach ist eine genaue Bestimmung von Silberoxyd nicht möglich, da es zu leicht Sauerstoff abgibt.

Silberoxyd bildet wohl kein Hydrat; nichtsdestoweniger ist ein Teil des Wassers fester gebunden, als ein Teil des Sauerstoffes, mit dem es als starke Basis verbunden ist.

Der Sauerstoffverlust scheint jedoch sehr gering zu sein und hört selbst bei 160--165° bald auf; denn nach fünf Stunden wurde das Gewicht auch bei dieser Temperatur konstant.



## Methode zur Bestimmung eines Sauerstoffgehaltes in Blei.

Von

G. LUNGE und ERNST SCHMID.

Mit 2 Figuren im Text.

Es ist bekannt, daß verschiedene Metalle Sauerstoff in Form von Oxyden aufgelöst enthalten können, wobei von der rein mechanischen Einlagerung von Schlacken, z. B. im Schweißseisen, abgesehen werden soll. So schreibt man z. B. die Sprödigkeit des Kupfers beim Umschmelzen ohne reduzierende Decke einem Gehalte desselben an Oxydul zu. Auch das Blei wird zuweilen bei öfterem Umschmelzen spröde, und es lag nahe, den Grund davon in einem Sauerstoffgehalte zu suchen. Ebenso hat man in kompetenten Fachkreisen die Ansicht ausgesprochen, die Angreifbarkeit verschiedener Bleisorten durch Schwefelsäure möchte mit ihrem Gehalte an Sauerstoff parallel gehen. Irgend welche Belege dafür sind freilich nie veröffentlicht worden und existieren wohl auch nicht; vermutlich hat gerade die Schwierigkeit einer genauen Bestimmung des Sauerstoffs im Blei von Verfolgung der Sache abgehalten.

Bei Gelegenheit einer ausgedehnten Untersuchung über die Angreifbarkeit des Bleies durch Schwefelsäure, über die wir, da sie wesentlich nur technisches Interesse besitzt, an anderem Orte<sup>1</sup> berichten, drängte sich uns die Notwendigkeit auf, auch die oben erwähnte Frage zu studieren, wobei wir aber sofort auf die Schwierigkeit einer genauen analytischen Feststellung der Thatsachen stießen. Wir mußten daher zunächst eine Methode zur Bestimmung der minimalen, als Oxyd in Blei vorhandenen Mengen von Sauerstoff ausarbeiten, über die nunmehr hier berichtet werden soll.

Wir wollen von vornherein bemerken, daß unsere Untersuchung zeigte, daß reines Blei nur äußerst geringfügige Mengen von Sauerstoff aufzulösen vermag, und daß demnach weder eine Zunahme seiner Sprödigkeit noch größere Angreifbarkeit durch Säuren mit dem Sauerstoffgehalte in Zusammenhang gebracht werden können; beides hängt jedenfalls mit den im käuflichen Blei enthaltenen fremden Metallen zusammen.

<sup>1</sup> Zeitschr. angew. Chem.

Man wird von vornherein als das für einen solchen Fall passende Prinzip folgendes ansehen: Reduktion der Oxyde durch trockenen, reinen Wasserstoff und Ermittlung des Gewichtes des gebildeten Wassers, oder aber des Gewichtsverlustes des reduzierten Metalles. Die nähere Ausarbeitung dieses Prinzipes ist für Eisen von LEDEBUR<sup>1</sup> und für Kupfer von HAMPE<sup>2</sup> durchgeführt worden. Beide Veröffentlichungen dienten uns bei der Ausarbeitung der Methode für Blei als Grundlage.

Um von vornherein alle Vorsichtsmafsregeln, die zur Erlangung richtiger Resultate beobachtet werden müssen, zu ermessen, ist es wichtig, besonders zwei Eigenschaften des (wahrscheinlich als solches vorhandenen) Bleioxydes näher zu beachten.

1. Nach WINKELBLECH<sup>3</sup> erfolgt die Reduktion des Oxydes durch Wasserstoff nicht viel über 100° C. Ein Vorversuch zeigte uns, dafs sie in einer Glasröhre bei der Temperatur des Bunsenbrenners sofort eintritt.

2. Bei hoher Temperatur schmilzt Bleioxyd, löst dann mit grofser Begierde Kieselsäure und bildet mit ihr Bleiglas.

Die praktische Folgerung hieraus ist die, dafs die Temperatur bei der Reduktion möglichst niedrig zu halten ist, da die Gefäfsse, in denen die Reaktion geschehen soll, nur aus Glas oder Thon bestehen können. Das eigentümliche Verhalten gewisser Metalle, bei heller Rotglühhitze Wasserstoff zu absorbieren, der das Metall durch und durch reduziert, können wir demnach nicht verwenden. Zudem wird die Occlusion von H durch Pb neuerdings stark bestritten.<sup>4</sup>

Wir müssen demnach ein anderes Mittel suchen, um das Blei allerseits mit Wasserstoff in Berührung zu bringen. Kupfer und Eisen bringt man, um dem Wasserstoff eine grofse Oberfläche zu bieten, in Form von Feilpulver und Drehspähnen zur Einwirkung. Die Erlangung eines solchen Materials in ganz fettfreiem und sonst reinem Zustande ist aber mit grofsen Schwierigkeiten verbunden. Man mufs die Proben, um sie vollständig zu entwässern, im reinen Stickstoff- oder Kohlensäureströme glühen etc. In unserem Falle

<sup>1</sup> *Stahl und Eisen* (1882), 193.

<sup>2</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **13**, 200.

<sup>3</sup> Gmelin, *Handb.* 4. Aufl., **3**, 106.

<sup>4</sup> Vgl. SHIELDS, *Chem. News* (1892), 195; FRANKLAND, *Proc. Roy. Soc.* **35**, 67 und *Chem.-Zt. Repertorium* (1892), 149; STREINTZ, *Wied. Ann.* **38**, 355.



können wir dies alles umgehen. Wir benutzen nämlich die leichte Schmelzbarkeit und Weichheit des Bleies; wir schneiden an dem vorher in Streifen geteilten und scharf getrockneten Blei mit einem scharfen und fettfreien Messer die oberflächliche Oxydschicht weg, bringen das so hergerichtete wasserfreie und blanke Metall, unter Vermeidung jeglicher Berührung mit den Händen, in den entsprechenden Apparat, schmelzen es und leiten den Wasserstoff in das dünnflüssige Blei hinein. Wir erhalten so zwischen Metall und Wasserstoff bei einer Temperatur, bei der eine Bildung von Bleisilikaten noch nicht zu befürchten ist, einen innigen Kontakt.

Der ganze von uns benutzte Apparat bestand aus folgenden Teilen. Der zur Verwendung kommende Wasserstoff wird aus arsenfreiem Zink und verdünnter Schwefelsäure in einem Kippschen Apparate *a* (Fig. 1) entwickelt. Durch Zusatz von etwas Platinchlorid

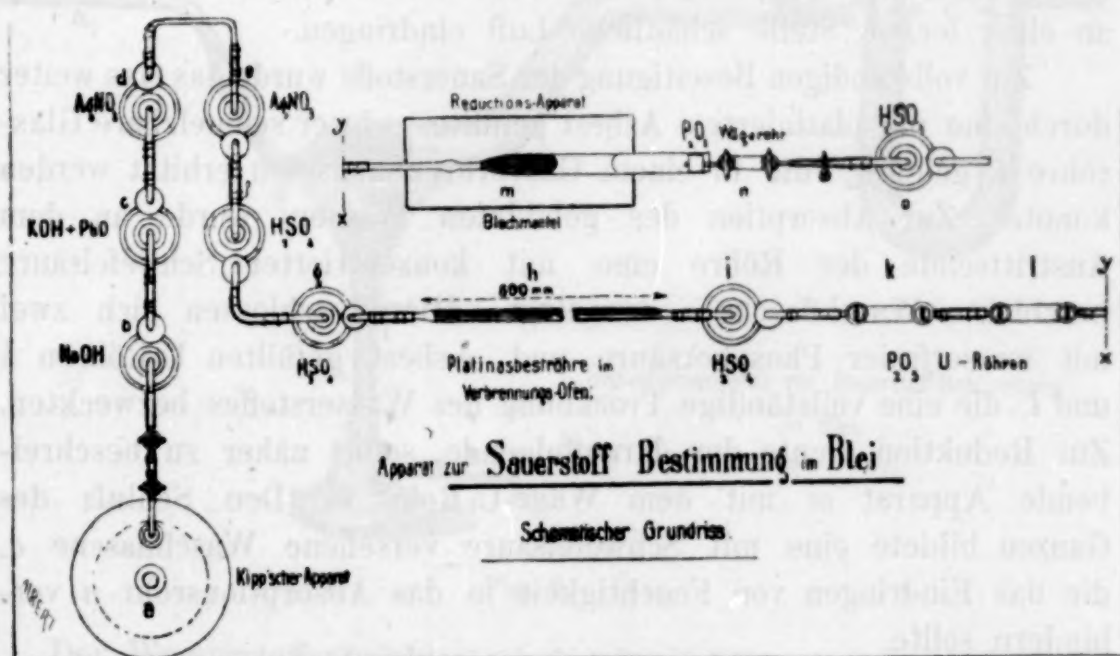


Fig. 1.

beschleunigt man zweckmäßig die sonst träge gehende Gasentwicklung. Da für unsere Zwecke die absolute Reinheit des Wasserstoffs eine unerläßliche Hauptbedingung ist, so muß man die fremden Gase, insbesondere den im Apparate ursprünglich vorhandenen und nachträglich durch Diffusion hineingekommenen Sauerstoff, bis auf jede Spur beseitigen. Auf welche Weise der Reinigungsapparat zusammengestellt war, ergibt sich wieder aus der Figur. Die Waschflaschen waren der Reihe nach gefüllt: *b*) zur Beseitigung der mechanisch mitgerissenen Säure und zur Absorption

von Schwefeldioxyd, [mit konzentrierter Natronlauge; *c*) mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, um den Wasserstoff von Schwefelwasserstoff zu reinigen; *d*) und *e*) mit Silbernitratlösung, wodurch die gasförmigen Wasserstoffverbindungen von Arsen und Antinom in die entsprechenden Silberverbindungen umgewandelt und niedergeschlagen werden. In *f*) und *g*) wurde durch Schwefelsäure vorläufig getrocknet.

Um den Druck in diesen und noch nachfolgenden Apparaten zu überwinden, wurde das Steigrohr am Wasserstoffentwickler auf 150 cm verlängert. Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, daß es unter solchen Umständen angezeigt ist, die Dichtungen an den Verbindungsschläuchen der einzelnen Teile mit Drahtligaturen zu vervollständigen und die Stopfen auf die Waschflaschen festzubinden. Eine teilweise Umgehung des starken Druckes durch Kombination mit Aspiration ist nicht statthaft; es könnte sonst an einer lecken Stelle schädliche Luft eindringen.

Zur vollständigen Beseitigung des Sauerstoffs wurde das Gas weiter durch eine mit platinierter Asbest gefüllte, schwer schmelzbare Glasröhre *h* geleitet, die in einem Gasverbrennungsofen erhitzt werden konnte. Zur Absorption des gebildeten Wassers wurde an dem Austrittsende der Röhre eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche *i* vorgelegt. Hieran schlossen sich zwei mit wasserfreier Phosphorsäure und Asbest gefüllten U-Röhren *k* und *l*, die eine vollständige Trocknung des Wasserstoffes bezweckten. Zur Reduktion diente der darauffolgende, sofort näher zu beschreibende Apparat *m* mit dem Wäge-U-Rohr *n*. Den Schluss des Ganzen bildete eine mit Schwefelsäure versehene Waschflasche *o*, die das Eindringen von Feuchtigkeit in das Absorptionsrohr *n* verhindern sollte.

In Fig. 2 ist der Reduktionsapparat *m* etwas größer abgebildet, wie er sich nach vielfachen Vorversuchen als zweckmäÙig erwies. Er besteht aus einer gut gekühlten, schwer schmelzbaren Verbrennungsröhre mit doppelt bajonettförmiger Biegung, wie es die Figur veranschaulicht. Zum Anschluß an die Trockenröhren wird das eine Ende *a* zu einem Röhrchen von entsprechendem Durchmesser ausgezogen. Auf der anderen Seite *b* behält das Rohr die ursprüngliche Weite, um das Blei hineinschieben zu können. Die Öffnung wird mit einem trockenen Gummistopfen verschlossen, der in seiner Bohrung das mit Phosphorpentoxyd gefüllte und mit Hahnstopfen versehene Wägerohr *c* aufnimmt. An der Stelle *d* bekommt die



Röhre eine nach unten gehende sackartige Biegung und bei *e* eine Erweiterung. Um eine plötzliche Abkühlung durch Zug und dergleichen, die leicht ein Springen der heißen Röhre im Gefolge hat, zu verhüten, umgiebt man dieselbe zweckmässig mit einem Blechmantel mit abnehmbarer Vorderwand.

Der Wasserstoff wurde nun auf seine Reinheit, zugleich auch Arsen und Antimon auf ihre Flüchtigkeit unter den obwaltenden Umständen geprüft. Bei Blei ist wohl in dieser Beziehung nichts zu befürchten, da es bei Luftabschluss unter Weissglühhitze nicht flüchtig ist; es verdampft nach CARNELLEY und WILLIAMS erst zwischen 1450°—1600°.

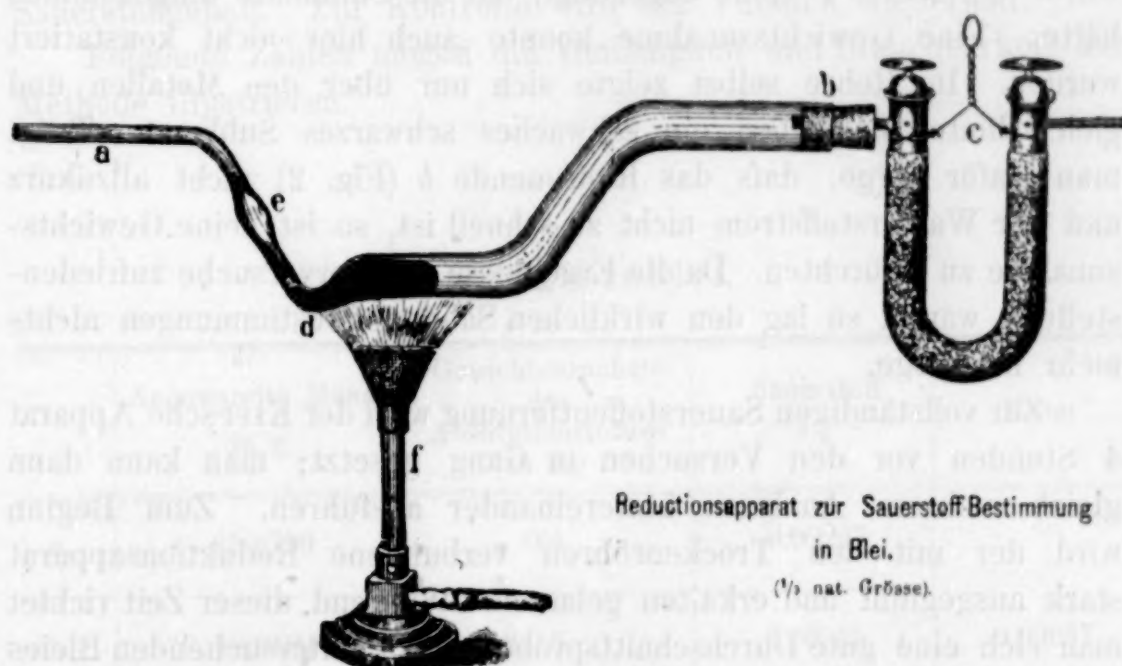


Fig. 2.

Der Wasserstoffentwickler wurde also in Gang gesetzt und die Luft grösstenteils vertrieben; nach 2 Stunden brachte man das Platinasbestrohr allmählich zum Glühen, und nach Verlauf von weiteren zwei Stunden wurde der Wasserstoff auf etwaigen Sauerstoffgehalt geprüft. Zu diesem Zwecke schaltete man an Stelle des Reduktionsrohres ein kurzes Platinasbestrohr mit darauffolgendem Phosphorpentoxydrohr, dessen Gewicht genau bekannt war, ein. Der Platinasbest wurde erhitzt, wobei etwa anwesender Sauerstoff Wasser gebildet und sich im Wägerohr eine Gewichtszunahme gezeigt hätte. Eine solche war aber nach halbstündiger Einwirkung nicht eingetreten; der Wasserstoff war demnach völlig sauerstofffrei. Bei einem zweiten Kontrollversuch galt es, die Abwesenheit von Arsen-

und Antimonwasserstoff nachzuweisen. An Stelle des Platinasbestrohres trat ein MARSHScher Apparat, der aber beim Erhitzen keine Spur eines Spiegels zeigte. Im Grunde genommen war dieser Versuch überflüssig, da obengenannte Wasserstoffverbindungen bei einem wirklichen Versuche gespalten worden wären. Immerhin zeigte er die Reinheit des Wasserstoffes auch nach dieser Richtung.

Der dritte Vorversuch wurde unternommen, um eine möglicherweise unter den vorhandenen Umständen eintretende Verflüchtigung von Arsen und Antimon nachzuweisen. Eine der oben beschriebenen ähnliche Verbrennungsröhre wurde mit metallischem Arsen und Antimon beschickt und im Wasserstoffstrome geglüht. Nach  $\frac{3}{4}$  Stunden wurde ein leeres U-Rohr angehängt, das die Sublimate aufgenommen hätte. Eine Gewichtszunahme konnte auch hier nicht konstatiert werden. Im Rohre selbst zeigte sich nur über den Metallen und gleich hinter denselben ein schwaches schwarzes Sublimat. Trägt man dafür Sorge, daß das Röhrenende *b* (Fig. 2) nicht allzukurz und der Wasserstoffstrom nicht zu schnell ist, so ist keine Gewichtszunahme zu befürchten. Da die Ergebnisse der Vorversuche zufriedenstellend waren, so lag den wirklichen Sauerstoffbestimmungen nichts mehr im Wege.

Zur vollständigen Sauerstoffentfernung wird der KIPPSche Apparat 4 Stunden vor den Versuchen in Gang gesetzt; man kann dann gleich mehrere Analysen hintereinander ausführen. Zum Beginn wird der mit den Trockenröhren verbundene Reduktionsapparat stark ausgeglüht und erkalten gelassen. Während dieser Zeit richtet man sich eine gute Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Bleies auf schon beschriebene Art her und wägt davon bis 30 g ab. Mehr Substanz zu nehmen, ist nicht anzuraten, da die Glasröhren das Gewicht des flüssigen Bleies auf die Dauer nicht aushalten können; sie buchten sich bei mehr Blei allmählich nach unten aus und platzen zuletzt. Nach dem Einbringen des Bleies in das Rohr und Befestigen des Absorptionsapparates läßt man noch einige Zeit Wasserstoff hindurchgehen, um eingetretene Luft zu verdrängen; alsdann fängt man an ganz gleichmäßig zu erhitzen und giebt zugleich dem Rohre eine horizontale Stellung. Ist das Blei vollkommen dünnflüssig zusammengeschmolzen, so wird das Rohr bei *b* etwas gehoben, wodurch das Blei in die Vertiefung *d* gelangt und dem Gase den Durchgang versperrt. Bald vermag es jedoch den zunehmenden Druck nicht mehr auszuhalten und wird zurückgeprefst; sobald aber der Gasdruck wieder nachläßt, fällt es zurück, um dann wieder von neuem



zurückgeschleudert zu werden. Es gerät so in heftig wallende Bewegung mit immer wechselnder Oberfläche. Nach Verlauf von 30 Minuten kann das Glühen unterbrochen werden. Man senkt alsdann das Rohr wieder bei *b*, um dem Gase den ungehinderten Durchgang zu gestatten. Nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde wird das Absorptionsrohr *c* entfernt, das in demselben befindliche Wasserstoffgas durch mit Phosphor-pentoxyd getrocknete Luft verdrängt und das Rohr *c* nach Abkühlung des Apparates auf Waggimbertemperatur gewogen. Da die Gewichts-differenzen meist äußerst kleine sind, so müssen alle Vorsichts-maßregeln beim Wägen mit peinlichster Sorgfalt beobachtet werden. Aus der Gewichtszunahme berechnet sich dann der Sauerstoffgehalt. Zur Kontrolle wird der Versuch wiederholt.

Folgende Zahlen mögen die Genauigkeit und Brauchbarkeit der Methode illustrieren.

### 1. Jungfernablei.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	15.6759	0.4	0.00227	0.00237
b.	18.9184	0.5	0.00235	
c.	21.3664	0.6	0.00250	

### 2. Jungfernablei, legiert mit 0.02% Antimon.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	20.5598	0.8	0.00346	0.00363
b.	21.0973	0.9	0.00379	

3. Weichblei, legiert mit 0.02% Antimon.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	26.6035	0.7	0.00234	0.00250
b.	25.0882	0.75	0.00266	

4. Weichblei mit 0.1% Kupfer.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	28.3975	1.1	0.00344	0.00343
b.	23.3900	0.9	0.00342	

5. Weichblei mit 0.2% Kupfer.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	23.9616	1.5	0.00556	0.00566
b.	24.7051	1.6	0.00576	

6. Weichblei mit 1.0% Kupfer.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	24.7225	10.7	0.03847	0.03661
b.	28.4433	10.5	0.03281	
c.	24.2036	10.5	0.03856	



Diese Zahlen zeigen, daß der Sauerstoffgehalt im Durchschnitt ein sehr kleiner ist. Die Gewichtszunahme des Absorptionsrohres kommt in manchen Fällen bereits in die Fehlergrenze der Wägungen zu liegen. Leider war es aus dem oben angegebenen Grunde nicht thunlich, zur Erhaltung größerer Gewichts differenzen mehr Blei anzuwenden. Immerhin sind die Resultate trotz ihrer Kleinheit sehr scharf und um so zuverlässiger, als sie nicht etwa eine Auswahl aus vielen Daten sind.

Um sich über den Sauerstoffgehalt einigermaßen einen Begriff zu machen und denselben nicht zu unterschätzen, wollen wir berechnen, wieviel  $\text{Pb}_2\text{O}$  oder  $\text{PbO}$  dem O-Gehalte entspricht. Denkt man sich den Sauerstoff als Bleioxyd, so muß man den gefundenen Wert mit 13.9 multiplizieren; dies giebt bei reinem Weichblei (No. 1) 0.03294%  $\text{PbO}$ . Nehmen wir den O als Suboxyd an, so enthält das Blei:

$$0.00237 \cdot 26.8 = 0.06352 \% \text{ Pb}_2\text{O}.$$

Damit soll nicht etwa gesagt sein, daß der Sauerstoff bloß an Blei gebunden ist; er ist wahrscheinlich mehr noch in Form von anderen Metalloxyden vorhanden. Eine Umrechnung des Sauerstoffs auf  $\text{PbO}$  hätte daher keinen großen Wert.

Aus den obigen Analysen ergibt sich folgender Satz:

Mit steigendem Gehalte des Bleies an Kupfer geht eine Zunahme des Gesamtsauerstoffgehalts Hand in Hand. Der Sauerstoffgehalt erreicht, anfangend von 0.0024%, bei einem Kupfergehalt von 0.02% schon die doppelte Höhe = 0.0057%, bei 1% Cu sogar 0.0366%. In Bezug auf letzteren Wert muß allerdings bemerkt werden, daß die Proben viel sichtbar eingesprenzte Bleiglätte enthielten.

Diese Ergebnisse stimmen mit einer von RAMMELSBERRG<sup>1</sup> gemachten Beobachtung überein, wonach alle Bleikupferlegierungen der Oxydation weit mehr unterworfen sind, als die Metalle jedes für sich.

Weitere Belege für die Genauigkeit der beschriebenen Methode ergaben sich aus Versuchen, die wir anstellten, um absichtlich recht sauerstofffreies Blei herzustellen, was allerdings nur in sehr unbedeutendem Grade gelang. Zu diesem Zwecke schmolz man für einen Versuch eine gewisse Menge von Blei zehnmal um. Ein anderes Mal versuchten wir, durch direktes Einleiten von Luft in

---

<sup>1</sup> Metallurgie des Bleies, 53.

geschmolzenes Blei den Gesamtsauerstoff zu erhöhen. Es geschah dies in einem Tiegel aus hessischem Thon mit durchbohrtem Eisen-deckel. Durch diesen wurde mittelst einer Eisenröhre komprimierte Luft in eine Probe fünf, in eine andere zwanzig Minuten lang eingeleitet, während der Tiegel in einem Kohlenofen stark geglüht wurde. In beiden Fällen war ein beträchtlicher Teil des Bleies in Bleiasche verwandelt; das Blei mußte sich also so gut wie möglich mit Oxyd gesättigt hatten. Das geschmolzene Metall wurde jedesmal in Gipsformen zu Barren umgegossen und letztere mittelst eines kleinen Streckwerkes zu kleinen Tafeln ausgewalzt. Im ferneren erhitzen wir eine Probe sorgfältig (um Aufnahme von Sauerstoff zu verhüten) bis zum Schmelzen, gossen ebenfalls Barren daraus und behandelten, wie oben, weiter.

Die Bleisorten, mit denen wir arbeiteten, waren demnach:

Sorte a. Weichblei in ursprünglicher Form.

„ b.	Dasselbe	1 mal umgeschmolzen	} auf gleiche Weise zu Blech um- geformt.
„ c.	„	10 mal „	
„ d.	„	5 Minuten lang mit Luft behandelt	
„ e.	„	20 „ „ „ „ „	

Die Ergebnisse der Sauerstoffbestimmung sind folgende:

Blei-Sorte	Angewandte Substanz-menge in g.	Zunahme des Absorptions-rohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	15.6759	0.4	0.00227	0.00237
	18.9184	0.5	0.00235	
	21.3664	0.6	0.00250	
b.	31.2380	0.5	0.00142	0.00131
	29.6890	0.4	0.00120	
c.	31.0271	0.8	0.00229	0.00224
	32.6531	0.8	0.00218	
d.	25.4637	0.9	0.00314	0.00328
	31.2900	1.2	0.00341	
e.	24.6593	1.3	0.00469	0.00499
	25.2284	1.5	0.00528	



## Referate.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

**Über die Anwendung graphischer Methoden bei einigen chemischen Studien,** von A. BOURGOUGNON. (*Journ. Amer. chem. soc.* **14**, 128—137.)

Mittels graphischer Methoden läßt sich die relative Molekulargröße einiger Alkohole, Aldehyde, Säuren und Äther, sowie der relative Umfang der Atome einiger Metalloide berechnen. Moraht.

**Über Molekularvolumina gelöster Stoffe,** von J. TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2524—2533.) Moraht.

**Über die Wahrscheinlichkeit molekularer Konfiguration,** von L. NATANSON. (*Phil. Mag.* [5], **34**, 51—54.)

Verfasser stellt den Satz auf, „daß Atome und Moleküle, obgleich sie wechselnden oder äußerlich wirkenden Kräften unterworfen sind, das Bestreben besitzen, diejenige Art schließlicher Anordnung im Molekül zu erreichen, welche die wahrscheinlichste ist.“ F. W. Schmidt.

**Studien zur Energetik,** von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 363—386.) Hofmann.

**Über einen Fall der festen Lösung,** von E. A. SCHNEIDER. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 425—429.)

Verfasser erklärt die von JANNASCH und RICHARDS (*Journ. pr. Chem.* **39**, 321) angenommene Bildung einer Doppelverbindung von Baryumferrisulfat beim Ausfällen von  $\text{BaSO}_4$  bei Gegenwart von Ferrisalzen für unzulässig und nimmt an, daß das Baryumsulfat sich wie ein Lösungsmittel gegenüber Ferrisulfat verhält. Man hat es also hier mit einem Fall der festen Lösung zu thun. Hofmann.

**Über die Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung,** von C. E. LINEBARGER. (*Amer. Journ. Sc.* [3] **44**, 83—92.)

Vorläufige Untersuchung über die Spannung an der Grenzfläche verschiedener ineinander unlöslicher Flüssigkeiten. Moraht.

**Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur,** von BORIS WEINBERG. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 34—50.)

Die Werte, zu welchen der Verfasser mittelst der Losreifsmethode unter Anwendung zahlreicher Vorsichtsmaßregeln gelangt, sind:  $e = 0.001975$  und  $\epsilon = 0.002254$ , wobei  $e$  den Temperaturkoeffizienten der Kapillaritätskonstanten,  $\epsilon$  den der Oberflächenspannung bedeutet. Hofmann.

**Die Löslichkeitskurve für Salzpaare, welche sowohl Doppelsalz als Mischkrystalle bilden, speziell für Salmiak und Eisenchlorid,** von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 145—164)

Die Löslichkeit des Salzpaars  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei  $15^\circ$  wird ausgedrückt durch eine Isotherme, bestehend aus drei Kurven, welche sich je zwei und zwei schneiden. Hiervon giebt die erste Kurve die Lösungen an, welche mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , die zweite diejenigen, welche mit  $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im Gleichgewichte stehen,

während der dritten Kurve die Lösungen entsprechen, welche neben Mischkrystallen bestehen können, deren Gehalt an Eisenchlorid von 7.3 bis 0% abnimmt.

Hofmann.

**Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen,** von

SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 51—95.)

Verfasser untersucht zunächst den Einfluss von fremden gelösten Nichtleitern auf die Diffusionsgeschwindigkeit und findet, dass die Abnahme der letzteren wie die des Leitvermögens etwas langsamer als proportional der Konzentration des Nichtleiters erfolgt. Dagegen erweist sich der Einfluss von fremden gelösten Leitern (speziell Natriumacetat) innerhalb gewisser Grenzen als sehr nahe proportional dem Salzgehalte der Diffusionsflüssigkeit. In dem folgenden, überwiegend theoretischen Teil der Abhandlung weist der Autor auf deduktivem Wege die Unhaltbarkeit der Behauptung nach, dass in Lösungen von äußerster Verdünnung der osmotische Druck durch die Anziehung erklärt werden könnte. Dagegen bewähren sich die aus der kinetischen Betrachtungsweise in Verbindung mit der Dissoziationstheorie gezogenen Schlüsse in den Fällen, wo isosmotische Lösungen übereinander geschichtet werden, oder wo eine starke Säure oder Basis in eine Lösung der entsprechenden Salze diffundiert. Ebenso steht auch die Veränderlichkeit der Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration mit der neuen Theorie im Einklang.

Hofmann.

**Über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen,** von G. TAMMANN.

(*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 255—264.)

Die Resultate sind: 1. Man ist nicht berechtigt, die Niederschlagsmembranen als Molekularsiebe zu betrachten. 2. Hinsichtlich der Diffusion der Säuren durch die Ferrocyanakupfermembran lässt sich behaupten, dass hauptsächlich die Ionen die Membran durchdringen. 3. Die Resultate, welche für die Diffusion von Salzen durch Niederschlagsmembranen von dem Verfasser erhalten wurden, sprechen nicht für die Folgerung OSTWALDS aus der Porentheorie TRAUBES: „alle Salze, in denen ein Ion enthalten ist, welches durch die Membran nicht diffundiert, können ebenfalls die Membran nicht passieren“. 4. Ob ein Stoff außer Wasser die Membran durchdringen kann, hängt nur von der Löslichkeit jenes in der Membran ab.

Hofmann.

**Ein Beitrag zur Kenntnis der Autokatalyse,** von UNO COLLAN. (*Zeitschr.*

*physik. Chem.* 10, 130—140.)

Hofmann.

**Über die Messung kleiner Dissoziationsgrade,** von J. E. TREVOR. (*Zeitschr.*

*physik. Chem.* 10, 321—353.)

Die Hauptergebnisse sind: Die Temperaturkoeffizienten der Inversion sind für irgend ein bestimmtes Temperaturintervall gleich oder nahezu gleich für alle Säuren. Die elektrolytische Dissoziation der organischen und anorganischen Säuren ist im allgemeinen von der Temperatur nahezu unabhängig. Die Abspaltung des Wasserstoffs bei den sauren Salzen zweibasischer organischer Säuren ist verhältnismäßig gering und findet bei all' diesen sauren Salzen nach demselben Gesetz statt, welches von dem der gewöhnlichen Dissoziation verschieden ist.

Hofmann.

**Über den Einfluss der elektrolytischen Dissoziation auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits in wässriger Lösung,** von ANGELO ANGELI

und GIOVANNI BOERIS. (*Rendic. della R. Accad. dei Lincei* [1892], 1, 70—71.)

Sertorius.



**Zur Thermodynamik der elektrolytischen Dissoziation**, von J. J. VAN LAAR.  
(*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 242—254.) Hofmann.

**Über die Lösungswärme von Gasen in Flüssigkeiten**, von S. U. PICKERING.  
(*Phil. Mag.* [5], 34, 35—46.)

Es wird gezeigt, daß Gase in Flüssigkeiten mit bedeutender Wärme-Entwicklung sich auflösen, wodurch die für Lösungen aufgestellte Hydrat-Theorie eine weitere Stütze findet.  
F. W. Schmidt.

**Über die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters**, von RICH. J. HOLLAND. (*Ber. deutsch. Ges.* 25, 2726—2727.)

Einige Versuche ergeben, daß die Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz eines Nichtleiters im Verhältnis der Menge desselben vermindert wird, und daß die Verminderung der Leitfähigkeit je nach der Natur des gelösten Salzes und des Nichtleiters variiert.  
Moraht.

**Über Oxydationsketten**, von W. D. BANCROFT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 387—409.)

Die Ergebnisse sind nach dem Verfasser:

1. Die elektromotorische Kraft der Oxydationsketten ist eine additive Eigenschaft.

2. Die elektromotorische Kraft ist innerhalb weiter Grenzen von der Konzentration unabhängig und wird von der Natur des elektrolytischen Schließungsbogens und der Elektroden, solange letztere nicht angegriffen werden, nicht beeinflusst.

3. Eine freie Säure ist ein stärkeres Oxydationsmittel als das entsprechende Salz; das Gegenteil gilt für Reduktionsmittel.

4. Wo 3. nicht in Betracht kommt, ist die elektromotorische Kraft von der Natur des indifferenten Jons unabhängig.

5. Die Nichtpolarisierbarkeit der Elektroden ist nicht streng erfüllt; die Abweichungen sind meistens sekundären Einflüssen zuzuschreiben.

Hofmann.

**Thermoelektrische Paare aus Platin-Iridium und Platin-Rhodium**, von C. BARNES. (*Phil. Mag.* [5], 34, 376—381.) F. W. Schmidt.

**Über die Gasdichte der Halogenwasserstoffsäuren bei niedriger Temperatur**, von H. BILTZ (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 354—362)

erfahren wir, daß die Dichten der drei Verbindungen HCl, HBr und HI bei Temperaturen, die nur wenig oberhalb des Siedepunktes liegen, dieselben wie bei höheren Temperaturen sind, also den einfachen Formeln entsprechen, während bekanntlich der Fluorwasserstoff bei niedrigeren Temperaturen Moleküle der Formel  $H_2F_2$  bildet.  
Hofmann.

**Über die Chlorjodverbindungen, namentlich in Beziehung zum RAOULT'schen Gesetz**, von W. STORTENBECKER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 183—202.)

Zunächst bestimmt Verfasser die thermochemischen Werte der Körper  $JCl_4$  und  $JCl_3$ . Die Molekulargröße des Monochlorides ergibt sich nach der Gefrierpunktmethode (in Eisessig) sehr wahrscheinlich zu  $JCl$ . Das Trichlorid scheint in Essigsäure bei unendlicher Verdünnung ganz dissoziiert zu sein in

$\text{JCl} + \text{Cl}_2$ . Das RAOULTSche Gesetz erweist sich für Lösungen von Jod in Jodmonochlorid nur innerhalb mäßiger Verdünnung als annähernd gültig.

Hofmann.

**Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen**, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. III., IV., V., und VI. Teil. (*Ber. deutsch. chem. Ges.*, **25**, 1590—1600; **25**, 1854—1865; **25**, 2012—2017 und **25**, 2518—2524.)

Moraht.

**Über das Molekulargewicht und das Lichtbrechungsvermögen des Wasserstoffsperoxydes**, von G. CARRARA. (*Rendic. della R. Accad. dei Lincei*, [1892] **1**, 19—25.)

Sertorius.

**Über die Beziehung des Absorptionsvermögens gefärbter Salze zur elektrolytischen Dissoziation**, von G. MAGNANINI. (*Gazz. chimic.* [1892], **22**, 131—140.)

Sertorius.

**Bemerkung zu PLÜCKERS angeblicher Auffindung des Linienspektrums von Wasserstoff in der Hydroxyengasflamme**, von G. D. LIVEING. (*Phil. Mag.* [5], **34**, 371—375)

Unter den verschiedensten Versuchsbedingungen konnte LIVEING in der Knallgasflamme nicht die Linien  $H\alpha$  und  $H\beta$  beobachten, weshalb bei PLÜCKERS Versuchen wohl ein Irrtum obgewaltet hat.

F. W. Schmidt.

**Über das sogenannte zweite, oder zusammengesetzte Wasserstoffspektrum von Dr. B. HASSELBERG und die Struktur des Wasserstoffs; 1. Teil, empirisch-induktive Abteilung**, von ANTON GRÜN WALD. (*Monatsh. f. Chem.* (1892), **13**, 111—244.)

Nach ausführlicher Besprechung der früheren diesbezüglichen Forschungen, eingehender Untersuchung des Wasserstoffspektrums und sorgfältiger mathematischer Berechnung gelangt Verfasser zu dem allgemeinen Gesetz:

„Das Spektrum der Hydrogenmolekel  $\text{H}-\text{H}$  besteht aus einer endlichen Anzahl von Liniengruppen  $G_n$  für  $n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots 14 \dots N$  (und zwar mindestens aus 14 solchen), deren homologe Linien den BALMERSchen Zahlen  $1 - \frac{4}{(n+2)^2}$  für  $n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots 14 \dots N$  proportionale Schwingungszahlen (reziproke Wellenlängen  $\frac{1}{\lambda n}$ ) besitzen, und eventuell aus einer innersten Kerngruppe  $K'$  relativ brechbarster Linien.“

Im einzelnen muß auf das Original verwiesen werden.

Moraht.

**Über das Spektrum von flüssigem Sauerstoff, und über die Refraktionsindices von flüssigem Sauerstoff, Stickoxydul, sowie Äthylen**, von LIVEING und DEWAR, (*Phil. Mag.* [5], **34**, 205—209.)

Die starken, diffusen Bänder waren die gleichen, wie die am gasförmigen Sauerstoff beobachteten, nur kam noch ein schwaches Band bei der Linie  $G$  hinzu. — Der Refraktionsindex des flüssigen Sauerstoffs, welcher letzterer schön blau aussieht, ist  $\frac{\mu - 1}{d} = 1.989$ , daher das Refraktionsäquivalent  $= 3.182$ . Gilt für den

Refraktionsindex die Formel  $\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 + 2)d}$ , so folgt der Wert 0.1265; das Refraktions-

äquivalent ist dann 2.024. Für Stickoxydul (flüssig) ist  $\frac{\mu - 1}{d} = 0.2634$ , die Mole-



kular-Refraktion = 11.587, oder  $\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 - 2)d} = 0.163$ , Molekular-Refraktion = 7.163.

Flüssiges Äthylen zeigt  $\frac{\mu - 1}{d} = 0.627$  und  $\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 - 2)d} = 0.384$  (nach MASCART 0.385).

F. W. Schmidt.

**Über die Anwendung der Interferenz-Methoden auf spektroskopische Messungen**, von A. MICHELSON. (*Phil. Mag.* [5], **34**, 280—299.)

Der Inhalt der Abhandlung läßt sich nicht kurz referieren, ist daher im Originale nachzulesen.

F. W. Schmidt.

**Das Polarisationskolorimeter**, von H. KRÜSS. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 165—182.)

Die Abhandlung enthält die ausführliche mathematische Ableitung der Wirkungsweise des bei G. und H. KRÜSS „Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse“ beschriebenen Apparates.

Hofmann.

## Anorganische Chemie.

**Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure**, von WILHELM WISLICENUS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2084—2087.)

Die bisher nur mit Hilfe organischer Verbindungen dargestellte Stickstoffwasserstoffsäure läßt sich auf rein anorganischem Wege gewinnen auf Grund der allerdings hypothetischen Reaktion:  $\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} = \text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Ammoniak und Lachgas wirken nicht unmittelbar aufeinander ein, wohl aber bei Gegenwart von Natrium. Dabei entsteht zunächst Natriumamid, das sich beim Erhitzen mit Stickoxydul umsetzt nach der Gleichung:  $\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Da das entstehende Wasser wieder auf Natriumamid einwirkt:  $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NH}_3$ , ist die theoretische Gleichung:  $2\text{NaNH}_2 + \text{Na}_2\text{O} = \text{NaN}_3 + \text{NaOH} + \text{NH}_3$ . In gleicher Weise wie Natriumamid reagieren auch Kalium- und Zinkamid, so daß die Reaktion den Metallamiden im allgemeinen eigentümlich ist.

Moraht.

**Über die Zersetzung einiger Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in salpetersauren Lösungen**, von A. MONTEMARTINI. (*Rendic. della R. Accad. dei Lincei*, **1**, [1892] 63—67.)

Ammoniumnitrat zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur weder in verdünnten noch in konzentrierten Lösungen während geraumer Zeit. Salpetrige Säure zersetzt sich, und zwar mit einer Schnelligkeit, welche direkt proportional ist der Konzentration der Salpetersäure. Diese Regel gilt für Konzentrationen von 5 bis 30%, oberhalb dieser Grenze nicht mehr.

Sertorius.

**Über alkoholische Lösungen von Ammoniak**, von DELÉPINE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], **25**, 496—497.)

Verfasser giebt eine Tabelle über die Löslichkeit von Ammoniak in Äthylalkohol von verschiedener Stärke und bei verschiedenen Temperaturen. — Nach DELÉPINE löst Methylalkohol, welcher ca. 3 % Aceton enthielt, 40 % seines eigenen Gewichtes an Ammoniak.

F. W. Schmidt.

**Zur Kenntnis des unlöslichen Schwefels**, von W. SCHMITZ-DUMONT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2659—2661.)

Verfasser widerlegt die Angaben BELLAMYS (*Compt. rend.* **91**, 330) über die

Verschiedenheit des in Schwefelkohlenstoff löslichen und unlöslichen Schwefels gegen Natriumsulfit und konstatiert, daß nur in der Schnelligkeit der Lösung ein Unterschied vorliegt, nicht aber in der Menge des Schwefels und den Begleiterscheinungen.

Moraht.

**Zur Kenntnis des Amids und Imids der Schwefelsäure,** von WILHELM TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2472—2475.)

Durch Sättigen von Sulfurylchlorid in indifferenten, z. B. Chloroformlösung mit Ammoniak, Ausschütteln des Produktes mit Wasser bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages und Kochen der wässrigen Flüssigkeit mit Blei- oder Silberoxyd zur Entfernung des Chlors erhält man beim Eindunsten des Filtrats einen Sirup, der wahrscheinlich aus  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$  besteht. Mit einigen Metalloxyden liefert er Verbindungen; beim Erhitzen der Silberverbindung auf  $170-180^\circ$ , bis kein Ammoniak mehr entweicht, und Ausziehen des gepulverten Rückstandes mit heißem, salpetersäurehaltigem Wasser krystallisiert aus der Lösung in langen Nadeln ein aus heißem Wasser umkrystallisierbares Salz  $\text{SO}_2\text{NAg}$  aus. Es ist das Silbersalz des Imids der Schwefelsäure, des Sulfimids.

Moraht.

**Über die Bildung von Schwefelsäure durch brennendes Leuchtgas,** von E. PRIWOZNIK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2200—2205.)

Bespült eine nicht-leuchtende BUNSEN-Flamme von 7 cm Höhe eine größere, wassergefüllte Platinschale  $1\frac{1}{2}-2$  Stunden lang so, daß die Spitze des Flammkerns die Mitte des Schalenbodens berührt, so findet sich an der Schale in der Region des Flammkerns ein Beschlag von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , in der des Flammmantels reichlich  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , weiter außen wieder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Die Schwefelsäure rührt von einem Schwefelkohlenstoff-Gehalt des Leuchtgases, nicht von Schwefelwasserstoff, her; das Ammoniak der inneren Zone stammt aus dem Gase, das der äußeren aus der Atmosphäre.

Moraht.

**Versuche über die Bildung von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat durch brennendes Steinkohlengas,** von E. PRIWOZNIK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2676—2680.)

Einige Versuche zeigen, daß Schwefelsäure in ungebundenem Zustande die leuchtende oder nichtleuchtende Steinkohlengasflamme nicht verläßt, sondern als Ammoniummonosulfat fortgeht. Die früher (siehe voriges Ref.) beobachtete reichliche Ansammlung freier Schwefelsäure an einer erhitzten Platinschale beruht auf der Oxydation der in der Gasflamme enthaltenen schwefligen Säure durch den auf dem heißen Platinblech verdichteten Luftsauerstoff, wie experimentell nachgewiesen wird.

Moraht.

**Neue Theorien über den Schwefelsäure-Prozess,** von WILLIAM R. POTTER. (*Journ. Amer. chem. soc.* 14, 24—34.)

Nach Besprechung der verschiedenen modernen Theorien über die Schwefelsäurebildung in den Bleikammern schließt Verfasser, daß die von LUNGE aufgestellte Theorie nach seiner Erfahrung am besten der Wirklichkeit entspricht.

Moraht.

**Reinigung von Phosphor mit Natriumhypobromit,** von G. DENIGÈS (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 237—238.) F. W. Schmidt.

**Schwarzer Phosphor,** von J. A. FLÜCKIGER. (*Arch. d. Pharm.* 230, 159—168.)

Verfasser zeigt, daß eine schwarze Modifikation des Phosphors überhaupt



nicht existiert und die Farbe des sog. schwarzen Phosphors von gelöstem Arsen herrührt.

F. W. Schmidt.

**Übersättigte wässerige Lösungen von Kohlensäure**, von LEONARDO TRATESI.

(*Gazz. chim.* [1892], **22**, 493—498.)

Verfasser hatte bei der Analyse eines kohlensäurehaltigen Mineralwassers die Beobachtung gemacht, daß der Gehalt an  $\text{CO}_2$  viel größer war, als sich nach dem von BUNSEN für dieses Gas aufgestellten Absorptionskoeffizienten erwarten ließe, und erklärte sich dies als eine Übersättigung. Angestellte Versuche ergaben, daß in der That unter Druck mit  $\text{CO}_2$  übersättigtes Wasser, wenn es einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck stehen bleibt, eine weit größere Quantität  $\text{CO}_2$  enthält, als eine einfach gesättigte Lösung.

Sectorius.

**Über die Ursache anormaler Färbung von Natriumhypobromit-Lösungen in gewissen Glasgefäßen**, von G. DENIGÈS. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], **25**, 54—56.)

Verfasser weist darauf hin, daß Lösungen von Natriumhypobromit nicht in manganhaltigen Glasgefäßen aufbewahrt werden dürfen, da hierbei unter teilweiser Zersetzung des Hypobromits Permanganat gebildet wird.

F. W. Schmidt.

**Über Alkali-Pentahalogenide**, von H. L. WELLS und H. L. WHEELER. (*Amer. Journ. sc.* [3], **44**, 42—49.)

Vgl. diese Zeitschr. **2**, 255.

**Über einige Doppelhalogenide des Silbers und der Alkalimetalle**, von H. L. WELLS und H. L. WHEELER; **mit ihrer Krystallographie**, von S. L. PENFIELD. (*Amer. Journ. sc.* [3], **44**, 155—157.)

Vgl. diese Zeitschr. **2**, 311.

**Über die Chloraurate und Bromaurate des Cäsiums und Rubidiums**, von H. L. WELLS und H. L. WHEELER; **mit ihrer Krystallographie**, von S. L. PENFIELD. (*Amer. Journ. sc.* [3], **44**, 157—162.)

Vgl. diese Zeitschr. **2**, 314.

**Über Cäsium-Mercuri-Halogenide**, von H. L. WELLS. (*Amer. Journ. sc.* [3], **44**, 221—236.)

Vgl. diese Zeitschr. **2**, 402.

**Über einige Alkali-Jodate**, von H. L. WHEELER; **mit krystallographischen Notizen**, von S. L. PENFIELD. (*Amer. Journ. sc.* [3], **44**, 123—133.)

Vgl. diese Zeitschr. **2**, 437.

Moraht.

**Über den Krystallwassergehalt des Rhodanbaryums**, von J. TSCHERNIAK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2627—2629.)

Das reine Rhodanbaryum enthält nicht, wie bisher angenommen, 2 Mol. Wasser, sondern, wie Rhodan-Calcium und -Strontium, 3 Mol. Krystallwasser.

Moraht.

**Über die Einwirkung von trockenem Salzsäure-Gas auf isländischen Doppelspat**, von R. E. HUGHES und F. R. L. WILSON. (*Phil. Mag.* [5], **34**, 117—120.)

F. W. Schmidt.

**Darstellung von Zink-, Mangan- und Cadmiumsulfid**, von G. DENIGÈS. (*Bull. soc. chim.* [1892], 569—573.)

Zinksulfid:  $2\text{ZnSO}_4 + 5\text{aq}$  erhält man am besten durch doppelte Umsetzung von Natriumsulfid und Zinksulfat in schwach essigsaurer Lösung in der Kälte; analog verfährt man zur Darstellung des Mangansulfites:  $\text{MnSO}_4 + 3\text{aq}$ . Das

Salz  $\text{MnSO}_3 + \text{aq}$  erhält man durch Zersetzung des Anilin-Manganbisulfites:  $\text{MnH}_2(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  mit kochendem Wasser. Cadmiumsulfid:  $2\text{CdSO}_3 + 3\text{aq}$  scheidet sich aus der schwach essigsauren Lösung von Natriumsulfid und Cadmiumnitrat aus und geht durch Kochen in der Mutterlauge in das von RAMMELSBURG erhaltene, wasserfreie Salz  $\text{CdSO}_3$  über. MUSPRATTS Formel:  $\text{CdSO}_3 + 2\text{aq}$  stimmte auf keines der bei verschiedenen Darstellungsweisen gewonnenen Salze.

Rich. Jos. Meyer.

**Über die Wirkung der Salpetersäure auf Zink,** von CL. MONTEMARTINI.  
(*Gazz. Chim.* 22, 277—343 [1892]).

Gegenstand der Untersuchung sind die Beziehungen, welche zwischen den Mengen der verschiedenen Reduktionsprodukte der Salpetersäure bei Einwirkung von Zink einerseits und dem Konzentrationsgrade der Salpetersäure andererseits bestehen.

Verfasser tritt der Ansicht DEVILLES (*Compt. rend.* 70, 20 und 550) entgegen, wonach die Konzentration der  $\text{HNO}_3$  ohne Einfluss auf die Quantität des entstehenden  $\text{NH}_3$  wäre, und weist durch zahlreiche Versuche, deren Ergebnisse durch eine Kurve veranschaulicht werden, nach, dass (bei einer Temperatur von 3—8°) ein Steigen der  $\text{NH}_3$ -Menge bei zunehmender Konzentration der Säure zu beobachten ist, die zwischen 40 und 45% ihr Maximum erreicht und von da ab rasch fällt, so dass schon bei 53% nur noch sehr geringe Mengen auftreten, die jedoch auch bei stärkster Konzentration sich noch nachweisen lassen.

Bei einer Temperatur von 85° liegt das Maximum der  $\text{NH}_3$ -Menge bei 9%, bei steigender Konzentration fällt das Quantum rasch bis 15%, von da ab langsam, um bei 100% null zu werden. Das Maximum der Menge an salpetriger Säure liegt bei einer Konzentration von 15% (Temperatur 18—21°); von da ab nimmt die Kurve einen unregelmässigen Verlauf, wohl infolge sekundärer Reaktionen. Das Auftreten von untersalpetriger Säure hält Verfasser für wahrscheinlich und stellt Untersuchungen darüber in Aussicht. Die Mengen von Stickoxydul und Stickstoff sind gering, bei letzterem zudem schwankend; bei ersterem liegt das Maximum bei 40%. Auch die Lösungsgeschwindigkeit des Zn ist Gegenstand der Untersuchung. Die Zunahme der Geschwindigkeit hält Schritt mit der Zunahme der Konzentration bis 25%, dann nimmt sie ab, bleibt zwischen 33 und 42% konstant, sinkt dann wieder bis 68%, um hierauf nochmals zu steigen; doch wird das Maximum nicht mehr erreicht. Hydroxylamin kann zwar auftreten, muss sich aber mit der salpetrigen Säure umsetzen. Der Verfasser zieht aus den Resultaten seiner Untersuchung den Schluss, dass die bei der Einwirkung von Zn auf  $\text{HNO}_3$  auftretenden Stoffe weder der reduzierenden Wirkung von Wasserstoff in statu nascendi, noch einer direkten Umsetzung zwischen Zn und  $\text{HNO}_3$  ihre Entstehung verdanken, sondern dass bei diesen Reaktionen dem Wasser eine wichtige Rolle zufalle.

Sertorius.

**Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle,** (I. Mitteilung), von CL. MONTEMARTINI. (*Gazz. Chim.* 22, 250—265 [1892]).

Es wird die Einwirkung von Cadmium, Eisen, Nickel und Kobalt auf Salpetersäure untersucht, und die Reaktion in gleicher Weise interpretiert wie bei der Einwirkung von Zink (s. vorherg. Ref.). Auch hier tritt Ammoniak nicht nur bei verdünnter Säure auf. Hydroxylamin befindet sich nicht unter den Endprodukten der Reaktion. Das Stickoxyd tritt infolge sekundärer Reaktionen



auf. Unter den gasförmigen Produkten ist Stickoxydul vorherrschend, das nur bei Kobalt von relativ großen Mengen Stickstoff begleitet ist. *Sertorius.*

**Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle,** (II. Mitteilung), von CL. MONTEMARTINI. (*Gazz. Chim.* 22, 384—397 [1892]).

Verfasser dehnt seine Untersuchungen aus auf Zinn, Antimon und Molybdän. Diese unterscheiden sich von den früher (s. die vorherg. Ref.) untersuchten Metallen insofern, als kein Ammoniak auftritt, wenn die Säure im Überschuss angewendet wird. Verfasser macht auf die Thatsache aufmerksam, dass, wenn kein Ammoniak auftritt, auch Stickoxydul und Stickstoff unter den gasförmigen Produkten der Reaktion fehlen und betrachtet die Resultate dieser Untersuchungen als Bestätigung seiner Ansicht, dass das Wasser bei der Reaktion mitwirke.

*Sertorius.*

**Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle,** (III. Mitteilung), von CL. MONTEMARTINI. (*Gazz. Chim.* 22, 397—408 [1892]).

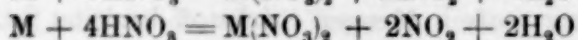
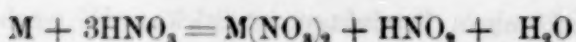
Es wird die Einwirkung von Kupfer, Blei, Wismut, Aluminium, Quecksilber und Silber auf Salpetersäure untersucht. Reduktionsprodukte sind salpetrige Säure, Stickoxyd, Salpetrigsäureanhydrid, Stickstoffdioxid und nie Ammoniak, Stickoxydul oder Stickstoff. Verfasser zieht den Schluss, dass bei der Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure nur jene Metalle Ammoniak entwickeln, welche im stande sind, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen, oder dass Wasser nur dann in die Reaktion eintritt, wenn es vom Metalle bei relativ niedriger Temperatur zersetzt wird. Von dieser Regel macht scheinbar Blei eine Ausnahme, da hier Spuren von  $\text{NH}_3$  auftreten, doch wird darauf aufmerksam gemacht, dass Blei doch wohl zu den Metallen zu zählen sei, welche das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, da es sich in demselben oberflächlich oxydiert.

*Sertorius.*

**Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle,** (IV. Mitteilung), von CL. MONTEMARTINI. (*Gazz. Chim.* 22, 426—436 [1892]).

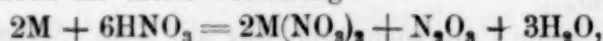
Mit Magnesium und Mangan wird die Reihe dieser Untersuchungen abgeschlossen. Magnesium verhält sich bezüglich der Entwicklung von Ammoniak ganz ähnlich dem Zink, unterscheidet sich aber von diesem, wie von allen andern früher (s. die vorherg. Ref.) untersuchten Metallen dadurch, dass sich unter den gasförmigen Reaktionsprodukten Wasserstoff in beträchtlicher Menge befindet. Auch für Mangan liegt das Maximum der Ammoniakentwicklung bei einem mittleren Konzentrationsgrad der Salpetersäure. Unter den gasförmigen Produkten der Reaktion befindet sich Wasserstoff. Das Auftreten desselben wird verursacht durch die gleichzeitige Einwirkung von Säure und Wasser auf das Metall.

Verfasser zieht aus seinen Arbeiten den Schluss, dass ein Zusammenhang besteht zwischen der Fähigkeit eines Metalls, Wasser zu zersetzen und der Natur der Reaktionsprodukte bei Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Konzentration in grossem Überschuss. Es kann nicht durch die gleiche Formel für alle Metalle die Reaktion ausgedrückt werden. Für die Wasser nicht zersetzenden Metalle werden die Formeln vorgeschlagen ( $M$  = zweiwertiges Metall):



erstere für verdünnte, letztere für konzentrierte Säure. Bei einigen Lösungen treten gleichzeitig beide Reaktionen auf.

Hierzu käme noch als dritte Gleichung:



um das Auftreten von  $N_2O_5$  auszudrücken.

Für die Metalle, bei welchen Wasser mit in Reaktion tritt, ergäbe sich ein System von Gleichungen, in denen auf der einen Seite stets  $M$ ,  $HNO_3$  und  $H_2O$  mit verschiedenen Koeffizienten, auf der anderen  $M(NO_3)_2$  und eines der Reduktionsprodukte figurieren würden. Sertorius.

**Über Mercurizinkcyanid; ein Studium der Bildungsweise und der Eigenschaften eines unlöslichen Doppelsalzes.** von W. R. DUNSTAN. (*Journ. chem. soc.* **61**, 666—689).

Des Verfassers Versuche beweisen die Existenz eines Tetrazinkmonomericuridekacyanides,  $Zn_4Hg(CN)_{10}$ , wobei zu bemerken ist, daß eine ähnliche Verbindung mit Cd, Ni, Al, Mg, Ag, Pb, Mn, Cu, Sn nicht erhalten werden konnten. Mit Ausnahme von  $Cd(CN)_2$ , welches  $Cd(CN)_2 \cdot 1\frac{1}{2}Hg(CN)_2$  zu bilden scheint, verbinden sich die andern Metallecyanide nicht mit Mercuricyanid, während der Niederschlag, den  $Hg(CN)_2 \cdot 2KCN$  in  $SnCl_4$ -Lösung hervorbringt, überhaupt kein Zinn enthält, sondern der Zusammensetzung  $Hg(CN)_2 \cdot KCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , nahekommt.

F. W. Schmidt.

**Über das Quecksilberphosphür,** von GRANGER. (*Bull. soc. chim.* [1892], 612 und 613.)

Verfasser erhielt beim Erhitzen eines Gemisches von nahezu gleichen Teilen Quecksilber und Jodphosphor im geschlossenen Rohr auf 275—300° metallisch glänzende rhomboëdrische Krystalle von Quecksilberphosphür der Zusammensetzung  $P_4Hg_3$ .

Rich. Jos. Meyer.

**Über das Atomgewicht von Bor** von J. L. HOSKYNs ABRAHALL. (*Journ. chem. soc.* **61**, 650—666.)

Durch Bestimmung des Krystallwassers im Borax, welche anfangs zur Vermeidung jeden Verlustes in einem besonderen Apparate durchgeführt wurde, fand er:

III  
 $B = 10.843, 10.593, 10.554, 10.703, 10.719$ ; das Krystallwasser des Borax geht übrigens bei Temperaturen bis 300° nicht vollkommen weg, so daß die letzten, noch vorhandenen ca.  $\frac{1}{2}$  % Krystallwasser schließlich über dem BUNSEN-Brenner oder Gebläse entfernt werden. Ferner bestimmte er das Atomgewicht des Bors, indem er Bortribromid, das in, durch Fraktionieren erhaltenen, verschiedenen Substanzmengen zur Anwendung kam, nach STAS mit reinem Silbernitrat titrierte. Die Beziehung  $B Br_3 : Ag$  ergab so als wahrscheinlichsten Wert III  
 $B = 10.825$ ; es wurden 7 derartige Bestimmungen ausgeführt. — T. EWAN und P. J. HARTOG, welche vorliegende Arbeit des Verfassers nach dessen Tode herausgaben, fanden als spezifisches Gewicht des Bortribromides (mit dem von ABRAHALL dargestellten Materiale bestimmt),  $d_B$  (bei 16.5°) = 2.6175; nach WÖHLER und DEVILLE 2.69 (bei 0°?).

F. W. Schmidt.

**Über konzentrierte Borsäure-Lösungen,** von M. PAUX. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], **52**, 111—126.)

Die Thatsache, daß Borsäure in kochendem Wasser viel leichter löslich ist,



wenn man gewisse Mengen Magnesiumoxyd zusetzt, erklärt sich nach PAUX' Versuchen daraus, daß zunächst ein Magnesiumtetraborat  $4\text{BO}_3 \cdot \text{MgO}$  gebildet wird, in dessen Lösung die Borsäure sich leichter auflöst, als in reinem Wasser. Der Überschufs an Borsäure veranlaßt dann die Entstehung eines Magnesiumhexaborates,  $6\text{BO}_3 \cdot \text{MgO}$ , dessen Lösung noch weitere Mengen Borsäure aufzunehmen vermag.

F. W. Schmidt.

**Darstellung und Eigenschaften der Borphosphüre**, von H. MOISSAN. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 103—106.)

Ausgehend vom Borphosphorjodür lassen sich zwei Phosphüre des Bors darstellen. Das eine, PB, reagiert unter Feuererscheinung mit konzentrierter Salpetersäure und entzündet sich in der Kälte in einer Chlor-Atmosphäre. Aus dem PB entsteht im Wasserstoffstrome bei  $100^\circ$  das Borphosphür  $\text{P}_3\text{B}_5$ , welches viel beständiger ist als PB und von obigen Substanzen in der Kälte nicht angriffen wird.

F. W. Schmidt.

**Über die Löslichkeit von Antimonchlorür in konzentrierten Chlornatriumlösungen**, von H. CAUSSE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 396—400.)

F. W. Schmidt.

**Über krystallisierte Arsenate**, von C. LEFEVRE. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 27, 5—62.)

Bisher sind wasserfreie krystallisierte Arsenate nur wenige und nur auf nassem Wege erhalten worden. Verfasser verfährt in der Weise, daß er Metalloxyde oder -carbonate zu bei dunkler Rotgluth schmelzendem Alkaliarsenat giebt und als Flufsmittel Chlorkalium oder Chlornatrium zufügt. Die beim langsamen Erkalten krystallisierende Masse wird mit Wasser gewaschen. Bei gewissen Metallen: Ba, Sr, Ca, Pb, Mn und Mg reagiert das Alkalichlorid mit dem primär entstandenen Metallarsenat unter Bildung von apatit- oder wagneritähnlichen Doppelverbindungen, aus deren Zersetzung durch überschüssiges arsensaures Alkali wiederum die einfachen Arsenate, bezw. ihre Kali- und Natrondoppelsalze zurückgebildet werden. Bei anderen Metallen: Zn, Cd, Ni, Co, Al, Cr, Fe, Cu, findet dagegen eine Einwirkung des Chlorids nicht statt. Durch gemäfsigte Reduktion einiger der erhaltenen Arsenate mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd entstehen Metallarsenverbindungen, z. B.  $\text{AsCo}_3$ ,  $\text{AsNi}_4$ .

Rich. Jos. Meyer.

**Verbindungen der fluoxyvanadinsäure und fluoxyvanadinigen Säure, und Vanadintrifluoride**, von A. PICCINI und G. GIORGIS. (*Gazz. Chim.* [1892], 22, 55—96.)

Oktaedrisches fluoxyvanadinsaures Ammonium,  $\text{VO}_2\text{Fl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ , kann auf verschiedene Weise erhalten werden: 1. Durch freiwillige Oxydation der Lösung des oktaedrischen fluoxyvanadinigsauren Ammoniums  $\text{VOFl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ ; 2. durch Zusatz von Ammoniumfluorid zur Lösung des in Blättchen krystallisierenden fluoxyvanadinsauren Ammoniums, und 3., indem man Vanadinsäure in einem Überschufs von Fluorwasserstoffsäure löst und mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert.

Das in Blättchen krystallisierende fluoxyvanadinsäure Ammonium wird durch Lösen von Vanadinsäureanhydrid in  $\text{HFl}$  und Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Fl}$  dargestellt. Löst man das oktaedrische fluoxyvanadinsäure Ammonium in 10%  $\text{HFl}$ , so krystallisiert beim Eindampfen das Salz in nadelförmigen Prismen von der Zusammensetzung  $2\text{VOFl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

In Blättchen krystallisierendes fluoxyvanadinsaures Kalium,  $2\text{VO}_2\text{Fl} \cdot 3\text{KFl}$ , wurde nach BAKERS Vorschrift dargestellt. Fluoxyvanadinsaures Natrium,

$\text{VOFl}_3 \cdot \text{VO}_2\text{Fl} \cdot 3\text{NaFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (?), wurde erhalten durch Lösen von Natriumcarbonat und Vanadinsäureanhydrid in  $\text{HFl}$ . Fluoxyvanadinsaures Zink  $\text{VO}_2\text{Fl} \cdot \text{ZnFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn Vanadinsäure und Zinkcarbonat in  $\text{HFl}$  gelöst werden. Für die Darstellung von oktaedrischem, fluoxyvanadinigsaurem Ammonium,  $\text{VOFl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ , werden mehrere Methoden angegeben, unter anderen: Auflösen von metavanadinsaurem Ammonium in  $\text{HFl}$ , Reduzieren mit  $\text{SO}_2$  und Neutralisieren mit  $\text{NH}_3$ . Das fluoxyvanadinigsaure Kalium,  $\text{VOFl}_3 \cdot 2\text{KFl}$ , gewannen die Verfasser durch Auflösen von metavanadinsaurem Ammonium, das durch  $\text{SO}_2$  reduziert wurde, in saurem fluorwasserstoffsäurem Kalium. Es werden noch beschrieben die entsprechenden Salze des Zinks, Kobalts und Nickels. Vanadintrifluorid-Zinkfluorid,  $\text{VFl}_3 \cdot \text{ZnFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , entsteht, wie das fluoxyvanadinigsaure Salz, durch Auflösen von Vanadinsäure und Zinkoxyd in  $\text{HFl}$  und Reduktion mittelst des negativen Poles eines Elementes, wenn die Einwirkung des elektrischen Stromes länger fortgesetzt wird. Auf analoge Weise wird das Cadmiumsalz  $\text{VFl}_3 \cdot \text{CdFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Sertorius.

**Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren II**, von F. KEHRMANN und M. FREINKEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 1966—1973.)

Aus dem früher (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 2326) gewonnenen Salz  $7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aqu.}$  wurde eine neue, wasserlösliche, beständige dreibasische Phosphorwolframsäure mit  $21\text{WO}_3$  dargestellt, ferner ihr Kalium-, Ammonium- und Silbersalz. Moraht.

**Untersuchungen über Nickel und Kobalt**, von M. LACHAUD und CH. LEPIERRE. (*Bull. soc. chim.* [1892], 600—603.)

S. diese Zeitschr. **2**, 270 Ref.

*Rich. Jos. Meyer.*

**Über die Einwirkung von Fluorkalium auf wasserfreie Chloride; Darstellung der wasserfreien Doppelfluoride des Nickels mit Kalium und des Kobalts mit Kalium**, von C. POULENC. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], **26**, 200—202.)

Es werden  $\text{NiFl}_2 \cdot 2\text{KFl}$ , sowie  $\text{CoFl}_2 \cdot 2\text{KFl}$  dargestellt und deren Eigenschaften beschrieben. F. W. Schmidt.

**Über wasserfreie, krystallisierte Fluoride des Nickels und Kobalts**, von C. POULENC. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], **26**, 251—253.)

Vgl. diese Zeitschr. **2**, 112; Ref.

*F. W. Schmidt.*

**Einwirkung von Phosphor auf Kupfer**, von GRANGER. (*Bull. soc. chim.* [1892], 610—612.)

Beim Erhitzen von metallischem Kupfer in einem mit Phosphordampf beladenen Strome eines indifferenten Gases zum Schmelzen wurde ein neues Kupferphosphür:  $\text{Cu}_5\text{P}_2$  in hexagonalen, glänzenden, stahlgrauen Prismen erhalten. Bei noch höherer Temperatur absorbiert Kupfer bedeutend weniger Phosphor. Es wird eine einfache Methode angegeben, um größere Mengen Kupferphosphür darzustellen, welches mindestens 20% P enthält. Rich. Jos. Meyer.

**Über Cupriammonium-Acetobromid**, von THEODORE WILLIAM RICHARDS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 1492.)

Verfasser stellt eine Verbindung dar von der Zusammensetzung  $\text{CuBr} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 (\text{NH}_3)_2$ . Moraht.



**Über den Wassergehalt des Cuprioxalats und des Cuprioxalat-Ammoniaks**, von KARL SEUBERT und G. RAUTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2821—2825.)

Das gefällte Kupferoxalat enthält lufttrocken etwas weniger als 1 Mol. Wasser; nach längerem Stehen über Schwefelsäure und nach dem Trocknen bei 80—90° entspricht es der Formel  $\text{Cu}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Zwischen 95 und 105° geht der Wassergehalt auf  $\frac{1}{4}$  Mol. zurück, der Rest läßt sich ohne tiefergreifende Zersetzung durch Erhitzen nicht austreiben. Die beständigste Form enthält  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Das oxalsaurer Kupferoxyd-Ammoniak hat mit Bestimmtheit die Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
Moraht.

**Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers**, von E. A. SCHNEIDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1440—1448.)

Die Resultate der Untersuchungen des Verfassers (cfr. *diese Zeitschr.* 1, 388 und 389 Ref.) sind:

1. Das Rohhydrosol kann durch Fällung mit Alkohol und Lösen des gefällten Kolloides in Wasser gereinigt werden.

2. Das fast reine Kolloid löst sich in absolutem Alkohol zu einem Organosol.

3. Das Verhalten des Silberhydrosols ist nur dem Grade, nicht dem Wesen nach von dem des mechanisch zerkleinerten Silbers verschieden.

4. Das geht hervor aus dem elektrochemischen Verhalten des Hydrosols beim Zusammentreffen mit Salzsäure, sowie aus seinem Verhalten gegen Eisenchlorid. Kolloidales Silber beladet sich höher mit Wasserstoff und wird durch  $\text{FeCl}_3$  völlig in  $\text{AgCl}$  verwandelt, während Silberblech sich nur mit einem Häutchen von Chlorsilber bedeckt.

5. Die Farbenunterschiede des Hydrosols, Organosols und festen Kolloides beruhen vermutlich auf Interferenzerscheinungen.

6. Es ist unnötig, Allotropie des Silbers anzunehmen, so lange nicht die physikalischen Eigenschaften des festen kolloidalen Silbers mit voller Sicherheit bekannt sind.

Moraht.

**Bestimmung und Entwässerung von Silberoxyd**, von M. CAREY LEA. (*Amer. J. sc.* [3], 44, 249—280.)

(Vergl. *diese Zeitschr.* 2, 449.)

Moraht.

**Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber**, von H. B. BAKER. (*Journ. chem. soc.* 61, 728—736).

Nach BAKERS Versuchen ist der bei Belichtung von Chlorsilber entstehende schwarze Körper ein Oxychlorid, wahrscheinlich von der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{ClO}$ . Wenn diese Substanz im Dunkeln aufbewahrt wird, findet von neuem Absorption von Sauerstoff statt, indem wahrscheinlich ein weißes Oxychlorid gebildet wird.

F. W. Schmidt.

**Aufspaltung der Silberhaloid-Moleküle durch mechanische Kraft**, von C. LEA. (*Phil. Mag.* [5], 34, 46—50.)

Dieselben Veränderungen, welche Belichtung bei Chlorsilber hervorbringt, erleidet letzteres auch durch Einwirkung mechanischer Kräfte. Ein Druck von 100000 Pfund auf den Quadratzoll schwärzte innerhalb 24 Stunden im Dunkeln dargestelltes und gut ausgewaschenes Chlorsilber, welches in Platinfolie eingepackt war; die Platinfolie zeigte sich nach Vollendung des Versuchs noch ebenso glänzend wie vorher; das Silberchlorid besaß dann eine tief grün-schwarze Farbe. Silberbromid gab genau das gleiche Resultat, ebenso Jodsilber; nach dem

Pressen waren auch diese intensiv grün-schwarz gefärbt. — Auch beim Zerreiben von Silberchlorid oder -Bromid in einem reinen Porzellanmörser trat analoge Zersetzung ein, die schon nach 10 Minuten deutlich zu erkennen war. — Mechanische Kraft ist also im stande, das Molekül der Silberhalogenide trotz der kräftig wirkenden Affinität zwischen Silber und Halogen aufzuspalten und infolgedessen auch derartige endothermische Reaktionen herbeizuführen.

F. W. Schmidt.

**Über das Atomgewicht des Palladiums**, von G. H. BAILEY und TH. LAMB.  
(*Journ. chem. soc.* 61, 745—753).

Als geeignetstes Material erschien den Verfassern das Palladammoniumchlorid,  $\text{Pd}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ , mit welchem sie in 10 Versuchen das Verhältnis  $\text{Pd}(\text{NH}_3\text{Cl})_2 : \text{Pd}$  bestimmten. Sie fanden so  $\text{Pd} = 105.459$ .

F. W. Schmidt.

**Über die Schmelzbarkeit von Metallen der Platingruppe**, von E. MATTHEY,  
(*Proc. Roy. Soc.* [1892], 51, 447—448.)

Verfasser bespricht die Erscheinungen beim Abkühlen großer Massen der Legierungen: Gold-Platin, Gold-Palladium, Platin-Palladium, Platin-Rhodium, Gold-Aluminium und kommt zu dem Schluss, daß „beim Abkühlen einer flüssigen Masse zweier zusammengeschmolzener Metalle eine an dem leichter schmelzbaren Bestandteil reichere Legierung zuerst ausfällt, wodurch der schwerer schmelzbare Theil im Centrum der erstarrenden Masse angehäuft wird.“

F. W. Schmidt.

**Trennung des Platins vom Iridium**. Mitteilung von M. ANTONY. (*Gazz. Chim.* [1892], 22, 275—276.)  
Sertorius.

## Analytische und angewandte Chemie.

**Beitrag zur Schwefelbestimmung II**, von F. P. TREADWELL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2377—2382.)

Durch Reduktion mit Zinn und konzentrierter Salzsäure, nicht nach KLOBEKOW mit Zink und Salzsäure, wird der Schwefel aller unlöslichen Sulfidverbindungen, sowie der elementare Schwefel leicht quantitativ in Schwefelwasserstoff verwandelt und kann als solcher bestimmt werden; Sulfate werden nicht reduziert. So läßt sich der Pyritgehalt in gipshaltigem Dachschiefer leicht ermitteln. Ein bequemer Apparat zur Ausführung der Bestimmung ist beschrieben und abgebildet.

Morath.

**Über die Fällung der Phosphate und Arsenate durch molybdänsaures Ammonium**, von B. MOREAU. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 26, 157—163.)

Verfasser sucht die Bedingungen zu ergründen, unter welchen die Fällung der gelben Niederschläge des phosphormolybdänsauren, sowie arsenmolybdänsauren Ammoniums am leichtesten erhalten werden.

F. W. Schmidt.

**Über eine Modifikation des toxikologischen Nachweises von Phosphor nach der Methode von BLONDLOT und DUSART**, von G. DENIGÈS.  
(*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 594—595.)

F. W. Schmidt.

**Trennung von Magnesiumchlorid von Chlornatrium und Chlorkalium mittelst Amylalkohol**, von R. B. ROGGS. (*Amer. J. sc.* [3], 44, 103—109.)

Aus dem Gemenge der Chloride läßt sich durch heißen Amylalkohol das Magnesium quantitativ entfernen und kann nach Eindampfen mit Schwefelsäure



als Sulfat gewogen werden. Die rückständigen Alkalichloride werden nach dem Eintrocknen mit etwas Salzsäure als solche gewogen. Die gegebenen Analysen sind recht genau.

Moraht.

**Nachweis des Nickels bei Gegenwart von Kobalt**, von L. LAFAY. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], **26**, 67—69.)

Ein Gemisch von Kaliumdichromat und Ammoniak (letzteres in großem Überschuss) giebt mit Kobaltsalzen einen Niederschlag, der sich in einem Überschuss von 30 prozentiger Kalilauge auflöst, mit Nickelsalzen aber eine klare Lösung, die jedoch von 30 prozentiger Kalilauge grünlich-weiß gefällt wird.

F. W. Schmidt.

**Zur quantitativen Bestimmung des Bleis**, von LUDWIG MEDICUS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2490—2492.)

Vorläufige Mitteilung über eine technisch bequeme Bestimmungsmethode des Bleis in Bleiglanzen als Superoxyd in saurer Lösung durch Elektrolyse, in alkalischer Lösung durch Oxydation mit Brom.

Moraht.

**Erkennung und Bestimmung geringer Mengen von Blei in Gegenwart von Kupfer und Eisen**, von FRANK L. TEED. (*The Analyst*, **17**, 142—144.)

Um eine Limonade oder eine andere Flüssigkeit, die etwas Kupfer und Eisen enthält, auf Blei zu prüfen, versetzt man am besten eine abgemessene Menge mit etwas Ammoniak, dann Cyankalium, endlich Schwefelammon. Nur Blei fällt aus; Kupfer wird durch das Cyankalium in Lösung gehalten. Die Fällung des Eisens durch Ammoniak wird durch die vorhandene Weinsäure verhindert; später wird es in nicht-fällbare Cyanverbindungen übergeführt. Bei Abwesenheit von Weinsäure fügt man ein wenig dieser Säure hinzu. Die Bestimmung des Bleis geschieht durch analoge Behandlung einer Lösung von bekanntem Bleigehalt bis zur Erreichung der gleichen Färbung.

Moraht.

**Neutralitätszustand**, von ALFRED H. ALLEN. (*The Analyst*, **17**, 186—192.)

Prüfung einer Reihe von Indikatoren gegen Säuren, saure, neutrale, sowie alkalische Salze und Alkalien.

Moraht.

**Normal-Schwefelsäure, Baryumsulfat und  $\frac{1}{10}$  Normal-Barythydrat**, von H. DROOP-RICHMOND. (*The Analyst*, **17**, 166—168.)

Einige Vorsichtsmafsregeln, die bei der Titration von Schwefelsäure und Baryumsalzen als Baryumsulfat zu beobachten sind.

Moraht.

**Über die Einwirkung von Jod auf saures schweflig-saures Natrium**, von R. OTTO. (*Arch. de Pharm.* **230**, 1—2.)

OTTO konstatiert, entgegen einer früheren Angabe, dafs Jod gegen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$  und  $\text{SO}_2$  in vollkommen gleicher Weise reagiere.

F. W. Schmidt.

**Eine Methode zur jodimetrischen Bestimmung von Nitraten**, von F. A. GOOCH und H. W. GRUENER. (*Amer. J. sc.* [3], **44**, 117—123.)

Durch Destillation eines Nitrates mit einer gesättigten Lösung von  $\text{MnCl}_2$  in starker Salzsäure in einer Kohlensäure-Atmosphäre, Auffangen der Reaktionsprodukte in Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jodes mit Thiosulfat läfst sich die Menge der Salpetersäure genau bestimmen. Gegenwart von Luft sowie Kautschukverbindungen sind zu vermeiden; die Analysen sind recht genau

Moraht.

**Über die Haltbarkeit titrierter Lösungen des Kaliumpermanganats**, von B. GRÜTZNER. (*Arch. de Pharm.* **231**, 321—324.)

Es wurde nachgewiesen, daß eine 0.1prozentige Permanganatlösung sich 1 Jahr, eine 0.3prozentige Lösung aber 1½ Jahre ohne Veränderung hält, wenn die Lösungen in vor Staub geschütztem Stöpselflaschen aufbewahrt werden.

F. W. Schmidt.

**Ausgedehntere Anwendung der arsenigen Säure in der Mafsanalyse**, von RODOLFO NAMIAS. (*Gazz. chim.* [1892], **22**, 508—514.)

**Neue Methode der volumetrischen Bestimmung von Phosphorsäure**, von MATTEO SPICA. (*Gazz. chim.* [1892] **22**, 117—123) Sertorius.

**Über die Aufbewahrung der Lösungen von m-Phenylendiamin, welche zum Nachweis von Nitriten und Wasserstoffsuperoxyd dienen sollen**, von G. DENIGÈS. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], **25**, 591—594.)

F. W. Schmidt.

**Über ein neues Prinzip der elektrolytischen Trennung von Metallen**, von H. FREUDENBERG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2492—2493.)

Vorläufige Versuche, auf die Anwendung verschiedener elektromotorischer Kräfte eine quantitative Scheidung von Metallen zu gründen. Moraht.

**Bequeme Formen einiger Laboratoriums-Apparate**, von F. A. GOOCH. (*Amer. J. sc.* [3], **44**, 239—242.)

**Ein verbesserter Büretten-Halter**, von A. A. BRENNEMAN. (*Journ. Amer. chem. soc.* **14**, 15—16.)

Vergl. die Figur im Original.

**Eine Vorrichtung zum Heißfiltrieren**, von TH. PAUL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2208—2210.)

Vgl. die Figur im Original.

**Über Spiritus-BUNSENbrenner**, von G. BARTHEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2646—2648.)

**Ein neuer Verbrennungsofen**, von FRITZ FUCHS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2723—2725.) Moraht.

**Über eine Luft-Quecksilberpumpe, zum Heben des Quecksilbers in den verschiedenen Arten von Quecksilberpumpen**, von F. J. SMITH. (*Phil. Mag.* [5], **34**, 115—117.) F. W. Schmidt.

**Eine rasch ausführbare Methode zur Prüfung der Alkalibicarbonate**, von G. PATEIN. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], **25**, 448—451.)

Die Prüfung ist gegründet auf der Thatsache, daß Lösungen von Alkalibicarbonaten durch Phenolphalein nicht, die Lösung der Alkalibicarbonate aber durch diesen Indikator rosa gefärbt werden, wobei Anwesenheit von Bicarbonaten das Auftreten der Färbung nicht hindert.

F. W. Schmidt.

**Über bleisaures Calcium und seine Verwendung zu Aschenanalysen**, von K. WEDEMEYER. (*Arch. de Pharm.*, **230**, 263—265.)

F. W. Schmidt.

**Über die Gehaltsbestimmung des Ferrum pulveratum, Ferrum reductum und Ferrum carbonicum saccharatum nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich**, von K. SEUBERT. (*Arch. de Pharm.* **230**, 142—158.)

Die Umsetzung zwischen Ferrisalzen und Jodkalium erfolgt nach SEUBERTS Untersuchungen schon in der Kälte quantitativ, wenn auf 0.1 g Fe mindestens



3 g JK angewandt werden, wobei Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Reaktion unterstützt; nach der Zugabe von Jodkalium läßt man in der Stöpselflasche eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriert dann, wie gewöhnlich, mit Thiosulfat. *F. W. Schmidt.*

**Bestimmung der Schlacke in Schmiedeeisen**, von A. E. BARROWS und TH. TURNER. (*Journ. chem. soc.* **61**, 551—558.)

Hat mehr hüttenmännisches Interesse.

*F. W. Schmidt.*

**Die Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Rohzuckerprodukten**, von ALBERTI und HEMPEL. (*Centralbl. f. Agrikulturchem.* **21**, 547—549.)

*Rosenheim.*

**Bestimmung von Kohlensäure in der Atmosphäre von Gebäuden**, von AUGUSTUS H. GILL. (*The Analyst* **17**, 184—186)

*Moraht.*

**Die praktische Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen**, von M. MAHLER. (*Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* [1892] 434—436.)

**Wärmeverbrauch bei der Destillation von Steinkohlen**, von H. v. JÜPTNER. (*Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* [1892], 436—437.)

*Rosenheim.*

**Über die Bestimmung des Cyans in Reinigungsmassen und Leuchtgas**, von H. DREHSCHMIDT. (*Separatabdruck aus Journ. f. Gasbel.- u. Wasservers.* [1892].)

Die für den bezeichneten Zweck am häufigsten angewandte BOHLIG-KNUBLAUCHSche Methode ist nach Ansicht des Verfassers nicht empfehlenswert. Im Anschluß an die Cyanbestimmung von ROSE-FINKENER wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: 10 g der Masse werden im Liter-Kolben mit 150 ccm Wasser und 1 g Ammoniumsulfat versetzt, 15 g Quecksilberoxyd zugegeben und  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht. Nach dem Erkalten fügt man ca. 1 ccm einer gesättigten Quecksilberoxydulnitratlösung nebst einer zur vollständigen Fällung genügenden Menge  $\text{NH}_3$  zu und füllt unter Berücksichtigung des Niederschlag-Volumens (8 ccm) zur Marke auf. Nach dem Umschütteln und Filtrieren werden 200 ccm des Filtrats (4 g Substanz) im 400 ccm-Kolben mit mindestens 6 ccm  $\text{NH}_3$  (0.91) und 7 g Zinkstaub und nach dem Umschütteln noch mit 2 ccm einer 30prozentigen Kalilauge versetzt, auf 401 ccm aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm (= 1 g Substanz) zu überschüssiger  $\frac{1}{10}$  Normal-Silberlösung in einen 400 ccm-Kolben gegeben, mit Salpetersäure angesäuert, nach dem Absetzen des Niederschlages aufgefüllt und filtriert. 200 ccm des Filtrates werden nach VOLHARD mit Rhodanammonium zurücktitriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Silberlösung = 0.002598 g CN = 0.004771 g  $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ .

Eine Vereinfachung dieses Verfahrens wird erreicht, wenn man das Cyan direkt titriert, d. h. den Zusatz von Quecksilberoxydulnitrat unterläßt und vor dem Titrieren eine Lösung von Jodkalium zugeibt. Der Endpunkt der Titration ist dann erreicht, wenn nach wiederholtem Zusatz von 5—10 ccm einer 30 prozentigen Kalilauge die Trübung durch Jodsilber bestehen bleibt.

Ganz ähnlich wird die Cyanbestimmung im Leuchtgase ausgeführt.

Im Anschluß hieran wird die Bestimmung des Schwefels in der Reinigungsmasse besprochen und eine Abänderung an dem bekannten gasanalytischen Apparate des Verfassers mitgeteilt.

*Rich. Jos. Meyer.*

**Über die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases, von RUD. WEBER und E. SAUER. (Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1814—1819.)**

Eine Reihe weiterer Versuche bestätigen die von Verfassern früher (*diese Zeitschr.* 1, 288 Ref.) gemachten Angaben über den Wert und die Widerstandsfähigkeit verschieden zusammengesetzter Glassorten gegen chemische Reagentien.

Moraht.

**Über das chemische Verhalten des Glases. Einwirkung der Lösungen von Alkalien und Salzen auf Glas, von F. FÖRSTER. (Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 2494—2518.)**

Die Resultate der ausgedehnten, sorgfältigen Untersuchung sind kurz folgende:

1. Lösungen kaustischer Alkalien wirken auf Glas sehr viel stärker ein als Wasser, indem sie, abgesehen von ganz verdünnten Lösungen, alle Bestandteile des Glases, also das Glas als solches auflösen.

2. Von den kaustischen Alkalien wirkt Natronlauge am stärksten ein, dann folgt Kalilauge und endlich Ammoniak und Barytwasser.

3. Die Steigerung der Temperatur vermehrt die Stärke des Angriffs der Alkalien sehr beträchtlich.

4. Mit der Konzentration der wirkenden Alkalilösungen wächst bei erhöhter Temperatur die Angreifbarkeit der Gläser anfangs rasch, um aber alsdann nur langsam weiter zuzunehmen.

5. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken stark konzentrierte Alkalilösungen schwächer als verdünntere Lösungen auf Glas ein.

6. Reine, nicht zu konzentrierte Alkalilösungen wirken schwächer auf Gläser als solche, welche durch geringe Mengen von Kieselsäure verunreinigt sind.

7. Kohlensaure Alkalien greifen schon in sehr verdünnten Lösungen Glas sehr viel stärker an als Wasser. Ihre Wirkungsweise entspricht weniger der von kaustischen Alkalien, als vielmehr derjenigen anderer Salze. Bei äquivalenter Konzentration wirken die Lösungen von Natriumcarbonat stärker, als diejenigen von Kaliumcarbonat.

8. Die Einwirkung von Salzlösungen auf Glas setzt sich, je nach deren Konzentration und der Art des gelösten Salzes, in wechselnder Weise aus der Einwirkung des Wassers und derjenigen des vorhandenen Salzes zusammen.

9. Beide Arten des Angriffes werden von der Zusammensetzung des Glases verschieden beeinflusst.

10. Von den Salzen greifen diejenigen stark (stärker als Wasser) an, deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Konzentration zu. (EMMERLING, *Lieb. Ann.* 150, 257.)

11. Weniger als Wasser greifen die Salze an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden; bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Konzentration ab. (EMMERLING, *Lieb. Ann.* 150, 257.)

Moraht.

**Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Glas, von M. LACHAUD und CH. LEPIERRE. (Bull. soc. chim. [1892], 603—608.)**

Verfasser haben gefunden, daß die untersuchten Glassorten: gewöhnliches Natronglas, böhmisches Kaliglas und französisches Krystallglas bei fortgesetztem Erhitzen in einem Bade von geschmolzenem Ammoniumbisulfat den größten Teil ihres Alkalis in Form von Sulfat abgaben, während Kieselsäure und Kalk, bezw.



Bleioxyd, in unveränderter Menge zurückblieben. Die Gläser bekamen dabei ein porzellanartiges Aussehen; die ersterwähnte, ordinäre Sorte zerfiel schliesslich in ein weisses Pulver. Es liegt hier eine spezifische Einwirkung des Ammoniumsulfates und nicht etwa eine solche der Schwefelsäure vor, da letztere unter gleichen Versuchsbedingungen auf dieselben Gläser kaum einwirkt.

Rich. Jos. Meyer.

**Analysen von Glas, das in der Industrie elektrischer Glühlampen benutzt wird,** von DURAND WOODMANN. (*Journ. Amer. chem. soc.* 14, 61—63.)  
Moraht.

**Über die Gegenwart des Baryums und Calciums in den Strontiumsalzen des Handels, im besonderen in dem Strontiumbromid,** von L. BARTHE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 239—243.)  
F. W. Schmidt.

**Über einen technischen Vorgang zur direkten Trennung des Baryts von Strontiumsalzen,** von ADRIAN und BOUGAREL. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 345—348.)  
F. W. Schmidt.

**Über das Aluminium,** von BALLAND. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 26, 49—54.)

Die Abhandlung beschäftigt sich mit der Verwertbarkeit des Aluminiums zu Gerätschaften, welche zur Aufbewahrung von Speisen, Getränken u. s. w. dienen, und befürwortet diese Anwendung des Metalles.  
F. W. Schmidt.

**Über Aluminium im Biere und seine pharmakologische Bedeutung,** von R. KOBERT. (*Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters.* [Wien 1892], 293—300.)

Verfasser hält eine Vergiftung bei Anwendung von Aluminiumgefäßen zur Aufbewahrung alkoholischer Getränke nicht für vollkommen ausgeschlossen, da auch Aluminium, wie so viele andere Metalle eine parenchymatöse Nephritis hervorruft. — Ferner wird angeführt, daß Säugetiere gegen Beryllium noch empfindlicher seien, wie gegen Aluminium.  
F. W. Schmidt.

**Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Aluminiums zur Herstellung von Eß-, Trink- und Kochgeschirren,** von W. OHLMÜLLER und R. HEISE. (*Arbeit. a. d. kais. Gesundheitsamt* 8, 377—407.)

Die chemischen Ergebnisse der zahlreichen Versuche dieser Arbeit gipfeln darin, daß das Aluminium selbst innerhalb kurzer Zeit sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie in der Siedehitze durch saure und alkalische Flüssigkeiten, sowie durch Salzlösungen angegriffen wird. Die Einwirkung der letzteren ist auf elektrolytische Vorgänge, die wahrscheinlich durch den Siliciumgehalt des Aluminiums begründet sind, zurückzuführen.  
Rosenheim

**Die bemerkenswerteren Ereignisse in den Fortschritten der Agrikulturchemie, seit 1870.** (*Journ. Amer. chem. soc.* 14, 83—111.)  
Moraht.

**Über den Phosphorsäure- und Kalkgehalt der ostpreussischen Ackererden,** von KÖHLER. (*Centr.-Bl. f. Agrikulturchem.* 21, 295—298.)  
Rosenheim.

**Beiträge zum Studium der Mineralwässer,** von P. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 114, 1363—1366.)

Im Interesse der Konservierung der natürlichen Zusammensetzung kohlen-säurehaltiger Mineralwässer sowohl zur Analyse, wie zum Gebrauch wird empfohlen, die Luft aus den Flaschen vor dem Einfüllen mit reiner Kohlensäure zu verdrängen. So eingefülltes Mineralwasser soll sich jahrelang halten, ohne einen Niederschlag abzusetzen.  
Rich. Jos. Meyer.

**Einige ägyptische Wässer**, von H. DROOP-RICHMOND. (*The Analyst* 17, 163—166.)

Durchschnittsanalyse des Nilwassers und Analysen einiger nicht direkt mit dem Nil zusammenhängender ägyptischer Wässer. *Moraht.*

**Analyse der Kärntner Römerquelle**, von A. JOLLES. (*Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Unters.*, Wien, 6, 373.) *F. W. Schmidt.*

### Bücherschau.

**Leitfaden für den ersten Unterricht in der anorganischen Chemie.**

Methodisch bearbeitet von MAX ROSENFELD, Professor an der k. k. Staatsrealschule in Teschen. Mit 58 Figuren. Zweite Ausgabe. Preis, broschiert M 2.—.

Der Leitfaden von ROSENFELD ist für den elementaren chemischen Unterricht auf Mittelschulen ein praktischer Führer, um so mehr, als in demselben der experimentelle Teil mit besonderer Sorgfalt bearbeitet ist. *Krüss.*

**Quantitative Analyse durch Elektrolyse**, von ALEXANDER CLASSEN. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 43 Holzschnitten und einer Tafel. Berlin. Verlag von Julius Springer. Preis M 6.—

Die dritte Auflage des im In- und Auslande wohl bekannten Buches von A. CLASSEN über: *Quantitative Analyse durch Elektrolyse* giebt in kurzen Zügen ein klares Bild über den gegenwärtigen Stand dieses Zweiges der Analyse. Es hat sich der Umfang des vorliegenden Buches gegenüber den früheren Auflagen erweitert, indem in entsprechender Weise Rechnung getragen ist der beträchtlichen Entwicklung, welche die Elektrolyse in den letzten sieben Jahren genommen hat. So sehen wir im einleitenden Teil einen neuen Abschnitt eingeschaltet: Über die Anwendbarkeit von Accumulatoren und über die Vorzüge derselben gegenüber Maschinenstrom und galvanischen Elementen. Ferner finden wir in den Abschnitten, welche der Gewichtsbestimmung, sowie Trennung der Metalle gewidmet sind, neue Methoden berücksichtigt, die wir den Arbeiten von A. CLASSEN, G. VORTMANN, G. A. LE ROY, A. BRAND, E. F. SMITH und L. F. FRANKEL und anderen auf diesem Gebiete verdanken. Das CLASSENSCHE Lehrbuch über Elektrolyse ist deshalb in vorzüglicher Weise geeignet, in wissenschaftlichen, wie in technischen Laboratorien als Ratgeber bei elektrolytischen Arbeiten zu dienen.

*Krüss.*

### Berichtigung.

Band 2, 255, Zeile 10 und 11 ist zu setzen: „Seine Versuche schlugen fehl“, anstatt: „Aber er machte keine weiteren Versuche“. Band 2, 256, Zeile 5, lies: „leicht“ statt „spärlich“ und *diese Zeitschr.* 2, 262, Zeile 5 von unten, lies: „Grund-Prisma und -Pyramiden“ anstatt „zum Ganzen gehörig“.



## Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R = Referat, C = Citat.

### A.

- Absorptionsvermögensgefärbter Salze in Beziehung zur elektrolytischen Dissoziation (G. Magnanini) 464 R.
- Acetatsodalith (St. J. Thugutt) 102.
- Aethylen, Refraktionsindices (Liveing und Dewar) 464 R.
- Agrikulturchemie, Fortschritte seit 1874, 479 R.
- Alaun, Konstitution (C. Blomstrand) 321 C, (Horstmann) 384 C, (C. Friedheim) 383.
- Alkaliarsenomonomolybdate, Konstitution (Friedheim) 370 ff.
- Alkalibicarbonat, Prüfung derselben (G. Patein) 476 R.
- Alkalien, Verhalten gegen Glas (F. Förster) 478 R.
- Verhalten gegen Indikatoren (A. H. Allen) 475 R.
- Alkalihydroxyde, Einwirkung auf Kaolin (St. J. Thugutt) 133.
- Alkalijodate (Wheeler und Penfield) 467 R.
- Alkalimetalle, Doppelhalogenverbindungen derselben und des Silbers (Wells, Wheeler und Penfield), Allgemeines 301, Darstellungen der Eigenschaften 302, Analyse 302, Krystallographie 303.
- , Pentahalogenverbindungen derselben (H. L. Wells, H. L. Wheeler, S. L. Penfield) 255, 467 R.
- Alkalisilikate, Einwirkung auf Kaolin 134, Kalinephelin 136 (St. J. Thugutt).
- Aluminium (Balland) 274 R, 479 R, (Dagger) 274 R.
- Aluminium, Verwendbarkeit zu Ess-, Trink- und Kochgeschirren (W. Ohlmüller und R. Heise) 479 R.
- Vorkommen im Bier und pharmakologische Bedeutung (R. Kobert) 479.
- Aluminiumlegierungen (A. Wright) 274 R.
- Aluminiumschwefelsäure (C. Blomstrand) 321 C.
- Amblygonit, Lithiongehalt 117 C.
- Ammoniak, alkoholische Lösungen desselben (Delépine) 465 R.
- Ammoniakbestimmung im Wasser; Retorten hierzu (J. B. Coleman) 274 R.
- Ammoniummolybdat, Verhalten gegen Arsenate (Sonnenschein, Struve, Seligsohn) 324 C.
- Ammoniumnitrit, Zersetzung desselben, beeinflusst durch die elektrolytische Dissoziation (Ang. Angeli und Giovanni Boeris) 462 R.
- Ammoniumsulfat, Bildung durch brennendes Leuchtgas (E. Priwoznik) 466 R.
- krystallbildende Wirkung desselben (T. Klobb) 271 R.
- Verhalten gegen Glas (M. Lachaud und Ch. Lepierre) 475 R.
- Ammoniumtetrachloridmonojodid (Filhol) 255 C.
- Analcim, Umwandlung in Leucit (St. J. Thugutt) 138.
- Antimonchlorür, Löslichkeit in Chlornatrium (H. Causse) 471 R.
- Antimonschmelzprozesse, englischer (E. Rodger) 275 R.
- Apparate: Für Laboratoriumsbenutzung (F. A. Gooch) 476 R.

- Apparat zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Eisen auf gasvolumetrischem Wege (C. Reinhardt) 275 R.
- zur Untersuchung von Mineralien bei erhöhter Temperatur (St. J. Thugutt) 64.
- nach Kreusler zur Bestimmung der in Wasser gelösten Gase (J. Robson) 276 R.
- zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern (Naphthalin, Propylalkohol) in Gasen 7, in Dämpfen 14 (R. D. Phookan).
- zur Bestimmung des Sauerstoffs im Blei (Lunge und Schmid) 453.
- Brenner, neuer (N. Teclu) 273 R.
- Büretten-Halter (A. A. Brenemann) 476 R.
- Gasvolumeter, neues (J. A. Müller) 273 R.
- Glasretorten, zur Konzentration der Schwefelsäure (F. Lütj, G. Lunge) 273 R.
- Intensivnatronbrenner (H. du Bois) 265 R.
- Kugelmühle für Laboratoriumszwecke (Fr. Reber) 273 R.
- Retorten zur Destillation von Wasser behufs Ammoniakbestimmung und Entfernung organischer Substanz (J. B. Coleman) 274 R.
- Spiritus-Bunsenbrenner (G. Barthel) 274 R.
- Verbrennungsofen (Fritz Fuchs) 476 R.
- Vorrichtung zum Heißfiltrieren (Th. Paul) 476 R.
- Ardennit (Bettendorf und von Lasaulx) 117 C.
- Arsenate, Fällung durch Ammoniummolybdat (B. Moreau) 474 R.
- krystallisierte (C. Lefevre) 471 R.
- Arsenatsodalith (St. J. Thugutt) 92.
- Arsenige Säure, ausgedehntere Anwendung in der Mafsanalyse (Rodolfo Namias) 476 R.
- Arsenitsodalith (St. J. Thugutt) 88 C.
- Arsenmolybdänsäuren und deren Salze (C. Friedheim) 314.
- Arsenmolybdate (Seyberth) 324 C, (Debray, Gibbs) 325 C, (Pufahl) 326 C.
- Arsenmolybdänsäuren, Auffassung als kondensierte Säuren (C. Friedheim) 386 ff.
- Arsenomolybdate, Auffassung als Kondensationsprodukte (C. Friedheim) 386 ff.
- Atome, spezifische Wärme derselben und ihre mechanische Konstruktion (G. Hinrichs) 265 R.
- Auribromid, Doppelverbindungen mit Cäsium- und Rubidiumbromid (Wells, Wheeler und Penfield) 304 ff.
- Aurichlorid-Verbindungen mit Cäsiumchlorid und -bromid, und Rubidiumchlorid (Wells, Wheeler und Penfield) 304 ff.
- Autokatalyse, Beitrag zur Kenntnis derselben (Uno Collan) 462 R.
- B.**
- Baryum, Trennung von Strontium (Adrian und Bougarel) 479 R.
- Vorkommen mit Kalium in natürlichen Silikaten (Lemberg) 116 C.
- Vorkommen in Strontiumsalzen, bes. in Strontiumbromid (L. Barthe) 479 R.
- Baryumchlorid, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring und Lucion) 212.
- Baryumsalze, Titration durch Schwefelsäure (A. Droop-Richmond) 475 R.
- Baryumsulfat, Verunreinigung durch Fremdkörper bei dessen Fällung behufs Bestimmung der Schwefelsäure nach Fresenius 37 C, Reinigung nach Fresenius 37 C, nach Bunsen 37 C, nach Brügelmann 37 C, nach Kretschy 38 C, nach B. Schultze 38 C.



Baryumsulfat, Verunreinigung durch Bildung von Baryumsulfid beim Glühen nach Ripper 38, Reinigung nach Hager 39 C, nach C. W. Marsh 39 C, nach Ripper 40.

Baryumsulfid, Bildung b. Veraschen der Filter, welche Baryumsulfat enthalten (Ripper) 38, Beseitigung nach Hager 39 C, Marsh 39 C, Ripper 40.

Bisulfidsodalith (St. J. Thugutt) 94.

Biotit, Lithiongehalt 117 C.

Blei, Bestimmung des Sauerstoffgehaltes (G. Lunge und Ernst Schmid) 451.

— Erkennung und Bestimmung geringer Mengen bei Gegenwart von Kupfer und Eisen (Frank L. Teed) 475 R.

— Flüchtigkeit (Carnelley und Williams) 455 C.

— Occlusionsvermögen für Wasserstoff (Shields, Frankland, Streintz) 452 C.

— quantitative Bestimmung (L. Medicus) 475 R.

Bleierze, Verhüttung mit Steinkohle (G. Kroupa) 275 R.

Bleioxyd, Reduktionstemperatur (Winkelblech) 452 C.

Bleisulfidsodalith (Heumann, Szilasi) 118 C.

Bombe, kalorimetrische. Anwendung des komprimierten Sauerstoffs in derselben; Neues über ihre Benutzung (Berthelot) 265 R.

Bor, Atomgewicht (J. L. Hoskyns Abrahall) 470 R.

Borpentasulfid (H. Moissan) 268 R.

Borphosphüre, Darstellung und Eigenschaften (H. Moissan) 471 R.

Borsäure-Lösung, konzentrierte (M. Paux) 470 R.

Bortrisulfid (H. Moissan) 267 R.

Brennmaterialien, Bestimmung des Heizwertes im Kalorimeter (W. Hempel) 275 R.

Brennstoffe, Heizwertbestimmung (M. Mahler) 477 R.

Bromidsodalith, Darstellung nach Gorgeu 71 C, nach Thugutt 72.

### C.

Cadmiumsulfid, Darstellung (G. Denigès) 467 R.

Cäsiumbromaurate, (H. Wells, Wheeler und Penfield), Darstellung, Eigenschaften, Analyse, 305, Krystallographie 307.

Cäsiumbromid-Auribromid (Wells, Wheeler und Penfield) 304.

Cäsiumbromid (Di-) Mercuribromid, Darstellung, Eigenschaften (L. Wells) 409, Krystallographie (S. Penfield) 423.

— Mercurijodid (H. Wells) 417, Krystallographie (S. L. Penfield) 423.

Cäsiumbromid- (Mono-) Dimercuribromid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 410, Krystallographie (S. L. Penfield) 431.

— Mercuribromid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 409, Krystallographisches (S. L. Penfield) 425.

— Mercurijodid (H. Wells) 418, Krystallographisches (S. L. Penfield) 425.

Cäsiumbromid- (Tri-) Mercuribromid, Darstellung (H. Wells) 409, Krystallographisches (S. Penfield) 420.

— Mercurijodid (H. Wells) 417, Krystallographie (S. L. Penfield) 420.

Cäsiumchloraurate (Wells, Wheeler und Penfield), Darstellung, Eigenschaften, Analyse 305, Krystallographie 307; 467 R.

Cäsiumchlorid-Auribromid (Wells, Wheeler und Penfield) 304.

Cäsiumchlorid, Verbindungen mit Jodsäure (Wheeler und Penfield) 445; Krystalform 447.

Cäsiumchlorid-Dimercuribromid (H. Wells) 416, Krystallographisches (S. L. Penfield) 431.

— Dimercurichlorid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 408,

- Krystallographisches (S. L. Penfield) 431.
- Cäsiumchlorid (Di-), Mercuribromid (H. Wells) 415, Krystallographisches (S. L. Penfield) 423.
- Mercurichlorid, Darstellung, Zusammensetzung (H. Wells) 406, Krystallographie (S. Penfield) 423.
- Mercurijodid (H. Wells) 418, Krystallographisches (S. L. Penfield) 423.
- Silberchlorid (Wells, Wheeler und Penfield) 301.
- Cäsiumchlorid (Mono-)·Mercuribromid (H. Wells) 416, Krystallographie (S. Penfield) 425.
- Mercurichlorid, Darstellung, Eigenschaften (L. Wheeler) 407, Krystallographisches (L. Penfield) 425.
- Cäsiumchlorid (Tri-)·Mercuribromid (H. Wells) 415, Krystallographisches (H. Penfield) 420.
- Mercurichlorid, 406 (H. Wells), Krystallographie (S. Penfield) 420,
- Cäsiumchlorid·Pentamercuribromid (H. Wells) 416, Krystallographisches (S. L. Penfield) 433.
- Pentamercurichlorid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 408, Krystallographisches (S. L. Penfield) 432.
- Cäsiumjodat, normales 443, saures 444, 445 (Wheeler und Penfield).
- Cäsiumjodid·Dimercurijodid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 413, Krystallographisches (S. L. Penfield) 431.
- Mercurijodid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 412, Krystallographisches (S. L. Penfield) 425.
- Cäsiumjodid (Di-) Mercurijodid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 412, Krystallographie (S. L. Penfield) 423.
- Mercurijodid (Tri-), Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 413, Krystallographisches (S. L. Penfield) 430.
- Cäsiumjodid (Tri-) Mercurijodid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 411, Krystallographisches (S. L. Penfield) 420.
- Cäsiummercurihalogenide, Darstellungsmethoden 404, Analyse 406; 467 R (H. L. Wells).
- Cäsiumpentabromid (Wells, Wheeler und Penfield) 257.
- Cäsiumpentajodid (Wells, Wheeler und Penfield) 255, 259.
- Cäsiumtetrachlormonojodid (Wells, Wheeler u. Penfield) 257, 260.
- Calcium, Vorkommen in Strontiumsalzen, bes. im Strontiumbromid (L. Barthe) 479 R.
- Calciumnitrat, basisches (A. Werner) 267 R.
- Calciumphosphat, volumetr. Bestimmung mittelst Uranlösung 274 R. (J. B. Coleman u. J. D. Granger).
- Calciumplumbat, Verwendung zu Aschenanalysen (K. Wedemeyer) 476 R.
- Carbonatsodalith (Rose, Lemberg, Rauff) 78 c.
- Centrifuge, Anwendung im Laboratorium (G. Lange) 273 R.
- Chloratsodalith (St. J. Thugutt) 74.
- Chloraurate, Löslichkeit (Th. Rosenblatt) 304 C.
- Chloride des Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums; Einwirkung auf aromatische Hydrazine (A. Michaelis und F. Oster) 268 R.
- wasserfreie, Verhalten gegen Kaliumfluorid (C. Poulenc) 472 R.
- Chloridsodalith, Darstellung nach Lemberg 69 C.; aus Elaeolith nach Koch 60 C., aus Kaolin nach Gorgeu 70 C., aus Muskowit nach C. und G. Friedel 70 C., nach Thugutt 70.
- Chlorjodverbindungen in Beziehung zum Raoult'schen Gesetz (W. Stortenbecher) 463 R.
- Chlorkalk, Ueber die Formel desselben (G. Lunge) 311 (J. Mijers) 311 C.



- Chlorsilber**, Verhalten gegen Licht (H. B. Baker) 473 R.
- Chrom**, Bestimmung in Ferrochrom und Stahl (J. Clark) 275 R.
- Chromamoniakverbindungen** (Rhodosochromsalze), (S. M. Jörgensen) 269 R.
- Chromatojodate** (Berg) 366 C, Konstitution 386 C, nach Friedheim 387.
- Chromatsodalith** (St. J. Thugutt) 85. (Lemberg) 85 C.
- Chrombasen**, Konstitution (S. M. Jörgensen) 269 R.
- Cupriammonium-Acetobromid** (Th. W. Richards) 472 R.
- Cuprioxalat**, Wassergehalt (K. Seubert und G. Rauter) 473 R.
- Cuprioxalat-Ammoniak**, Wassergehalt (K. Seubert u. G. Rauter) 473 R.
- Cupro- und Cupri-Verbindungen**, s. a. unter Kupfer.
- Cyan**, Bestimmung in Reinigungsmassen und Leuchtgas (H. Drehschmidt) 477 R.
- Nachweis im Jod (C. Meineke) 165 (Th. Salzer) 165 C. Quantitative Bestimmung darin (C. Meineke) 168.
- Cyanwasserstoffsäure**, Verhalten gegen Jod (E. v. Meyer) 157 C.

#### D.

- Dampfdichtebestimmung** unterhalb der Siedetemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre (Demuth, Krause, V. Meyer) 7 C.
- Dämpfe**, gesättigte von Gasen; Dichte derselben (E. H. Amagat) 110 R.
- Gesamtwärme (Ch. Antoine) 265 R.
- siedender Salzlösungen, Temperaturbestimmung derselben (Sakurai, Joji) 110 R.
- thermische Eigenschaften derselben (A. Batelli) 265 R.
- Diaspor**, Verhalten gegen Wasser unter Druck 143, gegen Alkalisilikate 144 (St. J. Thugutt).

Z. anorg. Chem. II.

- Dichlorkaliumpalladiumnitrit** (M. Vèzes) 272 R.
- Diffusion** von in Wasser gelösten Stoffen (Svante Arrhenius) 462 R.
- Dimesojodatsodalith** (St. J. Thugutt) 76.
- Dissoziation**, elektrolytische; Einfluß auf Zersetzung des Ammoniumnitrats in wässriger Lösung (Ang. Angeli und Giovanni Boeris) 462 R.
- elektrolytische, gefärbter Salze und Absorptionsvermögen (G. Magnanini) 464 R.
- elektrolytische von Salzen, Bestimmung mittelst Löslichkeitsversuchen, Arth. A. Noyes, 108 R.
- elektrolytische; Thermodynamik derselben (J. J. von Laar) 463 R.
- Dissoziationsgrade**, kleine; Messung derselben (J. E. Frevor) 462 R.
- Doppelsalze**, Definition nach Ostwald 314 C.

#### E.

- Eisen**, Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes (C. Reinhardt) 275 R.
- Trennung vom Schwefel durch Alkalien (Ball und Wingham) 275 R.
- Trennung von anderen Elementen nach neuem Verfahren (J. W. Rothe) 272 R.
- Nachweis geringer Mengen von Blei in demselben (Frank L. Teed) 475 R.
- s. a. Ferrum.
- Eisencarbonyl** (Berthelot) 270 R.
- Eisenchloridchlorammonium**; Löslichkeitskurve (H. W. Bakhuis-Roozeboom) 461 R.
- Eisenheptanitrososulfosaures Kalium** (s. Roussin'sches Salz).
- Eisensalze**, neue (Oxydsulfat und Doppelsalze desselben) (M. Lachaud und Ch. Lepierre) 271 R.
- Elektrolyse**, Elektrizitätsquellen für dieselbe (H. Nissenson und C. Rüst) 272 R.
- Energetik**, Studien über dieselbe (W. Ostwald) 109 R; 461 R.

**F.**

- Fernwirkung, chemische (W. Ostwald) 108 R.  
Ferrochrom, Best. des Chromgehaltes (J. Clark) 275 R.  
Ferrum carbonicum sacharatum, Gehaltsbest. (K. Seubert) 476 R.  
Ferrum reductum, Gehaltsbest. (K. Seubert) 476 R.  
Ferrum pulveratum, Gehaltsbest. (K. Seubert) 476 R.  
Flüssigkeiten, deren Zähigkeit in Beziehung zur chemischen Konstitution (A. Handl und R. Pribram) 109 R.  
Fluor, Vorkommen in Knochen (A. Carnot) 274 R.  
Fluoride, Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd (A. Piccini) 21.  
Fluoridsodalit (St. J. Thugutt) 73.  
Fluoxovanadinige Säure, Salze (A. Piccini und G. Giorgis) 471 R.  
Fluoxovanadinsäure, Salze (A. Piccini und G. Giorgis) 471 R.  
Filtriermethode (A. Ungerer) 273 R.  
Formiatsodalith (St. J. Thugutt) 100.

**G.**

- Gase, Lösungswärme in Flüssigkeiten (S. U. Pickering) 463 R.  
— Methode der Bestimmung ihrer Dichte (H. Moissan und H. Gautier) 273 R.  
— verflüssigte u. ihre gesättigten Dämpfe; Dichte derselben (E. H. Amagat) 110 R.  
Georgenbrunnen von Bad Eilsen (Analyse) (R. Fresenius) 277 R.  
Glas; Analysen des für Glühlampen gebrauchten (Durand Woodmann) 479 R.  
— Angreifbarkeit durch Wasser und elektrische Methode zur Best. derselben (E. Pfeiffer) 274 R.

- Glas, Verhalten gegen Alkalien und Salze (F. Förster) 478 R.  
— Verhalten gegen Ammoniumsulfat (M. Lachaud u. Ch. Lepiérre) 478 R.  
— Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten (Rud. Weber und E. Sauer) 478 R.  
Gläser, natürliche, Verhalten gegen destilliertes Wasser und Natriumcarbonat bei ca. 200° (St. J. Thugutt) 151.  
Glimmer, Lithiongehalt 117 C.

**H.**

- Halogene, anorganische; Beziehungen in ihren Siedepunkten (Fr. Freyer u. V. Meyer) 15.  
Halogenwasserstoffsäure, Gasdichte bei niedriger Temperatur (H. Biltz) 463 R.  
Heizwert, Bestimmung desselben für Brennmaterialien im Kalorimeter (W. Hempel) 275 R.  
Hexamolybdänperjodate, Konstitution (C. Blomstrand, C. Friedheim) 401.  
Humussäure, Oxydation (Berthelot u. André) 276 R.  
— aus Zucker (Berthelot u. André) 276 R.  
Hyalomelan, Verhalten gegen Wasser (St. J. Thugutt) 152.  
Hydrazin, Bildungswärme (Berthelot u. Matignon) 265 R.  
— Thermochemie desselben (J. Thomson) 108 R.  
Hydrazine, aromatische, Verhalten gegen die Chloride des Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums (A. Michaelis und F. Oster) 268 R.  
Hydronephelin (Clarke) 68 G.  
Hydrosulfide der Metalle (Linder, S. E., und Picton, H.) 110 R.  
Hydroxylamin, Thermochemie desselben (J. Thomsen) 108 R.  
Hyposulfitsodalith (St. J. Thugutt) 93.



I.

- Indikatoren, Verhalten gegen Alkalien, Säuren, saure und neutrale Salze (A. H. Allen) 475 R.  
Ionen, Farbe derselben (W. Ostwald) 109 R.  
Iridium, Trennung von Platin (M. Antony) 474 R.

J.

- Jod, Einwirkung auf saures Natriumsulfit (R. Otto) 475 R.  
— qualitativer Nachweis des Cyans in demselben (C. Meineke) 165, (Fr. Salzer) 165 C.  
— quantitative Bestimmung des Cyans (C. Meineke) 168.  
— Verhalten zu Cyanwasserstoffsäure (E. v. Meyer) 157 C.  
— Verhalten gegen Stärke (G. Rouvier) 112 R.  
Jodate der Alkalien (H. L. Wheeler und S. Penfield) 437.  
— saure, Konstitution (C. Blomstrand) 368 C (C. Friedheim) 382.  
Jodcyan, Darstellung (C. Meineke) 157.  
— Verhalten gegen Kaliumjodid und Natriumthiosulfat in neutraler Lösung (C. Meineke) 160.  
— Verhalten zu Kaliumjodid und Natriumthiosulfat in saurer Lösung (C. Meineke) 157.  
— Verhalten zu schwefliger Säure (E. v. Meyer) 157 C.  
Jodidsodalith, Darst. nach Lemberg, 72 C, nach Thugutt 72.  
Julianenbrunnen i. Bad Eilsen (Analyse) (R. Fresenius) 277 R.

K.

- Kalicarbonat, Verhalten gegen Sulfatsodalith (St. J. Thugutt) 139.  
Kalichabasit, Verhalten unter Druck gegen verschiedene Reagenzien, (St. J. Thugutt) 138.  
Kalinephelin, Verhalten gegen Karbolsäure (St. J. Thugutt) 131 C.

— künstliche Darstellung (A. Duboin) 277 R.

Kalium, Vorkommen mit Baryum in natürlichen Silikaten (Lemberg) 116 C, mit Lithium (Thugutt) 117.

Kaliumbromid, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring u. Lucion) 211.

Kaliumchlorid, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring u. Lucion) 210.

— Trennung von Magnesiumchlorid durch Amylalkohol (R. B. Riggs) 474 R.

— Verbindung mit saurem Kalijodat (Wheeler und Penfield) 446.

Kaliumfluorid, Einwirkung auf wasserfreie Chloride (C. Pouleno) 472 R.

Kaliumjodid, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring und Lucion) 211.

Kaliumjodid (Di-) - Silberjodid (Wells, Wheeler und Penfield) 301, (Boullay) 301 C.

Kaliummagnesiumsulfat, Konstitution (C. Friedheim) 384, (Würtz) 384 C.

Kaliumnioboxyfluorid, Darst. 22 (A. Piccini), Löslichkeit (Marignac) 233 C, Löslichkeit bei Gegenwart von Kaliumtantal- und -titanfluorid (Krüfs und Nilson) 233 C.

Kaliumnitrat, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring u. Lucion) 215.

Kaliumpermanganat, Einwirkung desselben auf organische Säuren (A. Lumière und A. Seyewetz) 269 R.

— Haltbarkeit titrierter Lösungen (B. Grützner) 476 R.

Kaliumpernioboxyfluorid, Darst. 23, Eigensch. 23 (A. Piccini).

Kaliumpertantaloxxyfluorid (A. Piccini) 24.

Kaliumperwolframoxxyfluorid, Darst. 21, Eigenschaft. 22 (A. Piccini)

- Kaliumsulfatojodat, Konstitution (C. Blomstrand) 381 C (C. Friedheim) 383.
- Kaliumtantalfuorid, Darst. 24 (A. Piccini), Löslichkeit (Marignac) 233 C, bei Gegenwart von Kaliumtitanfluorid u. Kaliumnioboxydfuorid (Krüfs und Nilson) 233 C.
- Kaliumtetrachlorid-monojodid (Wells, Wheeler, Penfield) 258, 262, (Filhol) 255 C.
- Kaliumtitanfluorid, Löslichkeit (Marignac) 233 C, bei Gegenwart von Kaliumtantalfuorid und Kaliumnioboxyfluorid (Krüfs und Nilson) 233 C.
- Kaliumwolframoxxyfluorid, Darst. 21 (A. Piccini).
- Kalisodalith, Darstellung nach Lemberg, Gmelin, Heumann 113, 114 C, nach Thugutt 113.
- Kalk-Gehalt der ostpreussischen Ackererden (Köhler) 479 R.
- Kaolin, Verhalten gegen Ätzalkalien, 133, gegen kiesel-saure Alkalien (St. J. Thugutt) 134.
- Kaolinbildung, Experimentelles zur Frage derselben (St. J. Thugutt) 130 C.
- Karbolsäure, Verhalten gegen Kalinephelin (St. J. Thugutt) 131.
- Kieselsäure in den Pflanzen (Berthelot und André) 276 R.
- Flüchtigkeit (C. Cramer) 268 R.
- Kieselwolframate, Bildungsweise (Marignac) 315, 316 C.
- Killinit, Lithiongehalt 117 C.
- Knochen, fossile; Zusammensetzung und Wechsel ihres Fluorgehaltes in verschiedenen Schichten (A. Carnot) 274 R.
- Kobalt, Atomgewichtsbestimmung durch Reduktion des Oxyds (H. Remmler) 225 ff.
- Nachweis bei Gegenwart von Nickel (L. Lafay) 475 R.
- Untersuchungen über dasselbe (M. Lachaud und Ch. Lepierre) 472 R.
- Kobalt, Untersuchungen über dasselbe (Hugo Remmler) 221.
- Verhalten zu Natriumgoldchlorid (Winkler) 237 C.
- Kobaltbasen, Konstitution (S. M. Jörgensen) 269 R, 279.
- Kobaltfluorid, wasserfreies (C. Poulenc) 472 R.
- Kobaltfluoride, wasserfreie, krystallisierte (C. Poulenc) 112 R.
- Kobaltichloro-luteochlorid (S. M. Jörgensen) 290.
- pentaminroseochlorid (S. M. Jörgensen) 290.
- purpureochlorid (S. M. Jörgensen) 290.
- tetramminroseochlorid (Vortmann, Jörgensen) 289 C.
- sulfat (Vortmann) 298 C, (Jörgensen) 289.
- Kobaltihydroxyd, Verhalten gegen Ammoniak (H. Remmler) 221, Verarbeitung auf reines Kobaltoxyd (H. Remmler) 223.
- Kobaltioktaminkarbonatobromid (S. M. Jörgensen) 284.
- chlorid (S. M. Jörgensen) 283.
- dithionat (S. M. Jörgensen) 287.
- goldchlorid (S. M. Jörgensen) 285.
- jodid (S. M. Jörgensen) 285.
- karbonat (S. M. Jörgensen) 287.
- nitrat (S. M. Jörgensen) 282.
- platinchlorid (S. M. Jörgensen) 286.
- platinchlorür (S. M. Jörgensen) 283.
- sulfat (S. M. Jörgensen) 281.
- Kobaltipentamminroseosulfat (S. M. Jörgensen) 291 C, Reaktionen 292.
- Kobaltitetramminroseo-bromid (S. M. Jörgensen) 291.
- chlorid (S. M. Jörgensen) 291, 294.
- bromid 295.
- sulfat (S. M. Jörgensen) 291 C, Reaktionen 292.
- sulfatgoldchlorid 298.



- Kobaltisulfatoxalat 300.  
— sulfatplatinchlorid 297.  
— pyrophosphat 299.  
Kobaltkaliumfluorid (C. Poulenc) 472 R.  
Kobaltoxyd, Reindarstellung aus Kobaltihydroxyd (H. Remmler) 223.  
Kohlen, Bestimmung des Schwefelgehaltes (W. Hempel) 276 R.  
— Verbrennungswert und Formeln zu dessen Bestimmung. (Bunte) 276 R, (Scheurer-Kestner) 276 R.  
Kohlensäure, Bestimmung in der Atmosphäre von Gebäuden (Augustus H. Gill) 477 R.  
— Konstanten ihres statischen Punktes (E. H. Amagat) 110 R.  
— übersättigte wässrige Lösungen derselben (Leonardo Tratesi) 467 R.  
Kohlenstoff, Bestimmung im Eisen auf gasvolumetr. Wege (C. Reinhardt) 275 R.  
Kohlenstoffprotojodür (H. Moissan) 266 R.  
Konfigurationen, molekulare, Wahrscheinlichkeit derselben (L. Natanson) 461 R.  
Konstitution, in Beziehung zur Zähigkeit der Flüssigkeiten (A. Handl und R. Pribram) 109 R.  
Korund, Verhalten gegen Wasser unter Druck 141, gegen Kaliwasserglas 142, gegen Natronwasserglas 143 (St. J. Thugutt).  
Krystalle, Fortpflanzung der Wärme in denselben (Ed. Jannetaz) 110 R.  
Krystallform, Nichtabhängigkeit derselben von der Substitution des Sauerstoffs durch Fluor in Oxyfluoriden des Molybdäns 30 (Fr. Mauro).  
Kupfer, Einfluss auf den Sauerstoffgehalt des Bleis (Lunge und Schmid) 459.  
— Nachweis geringer Mengen von Blei in demselben (Frank L. Teed) 475 R.  
Kupfer, Verhalten gegen Phosphor (Granger) 472 R.  
Kupferfluorid, Doppelverb. desselben mit Molybdändioxydifluorid 25, mit Molybdänmonoxytrifluorid 27 (Fr. Mauro), mit Zinnfluorid, Titanfluorid, Siliciumfluorid, Wolframoxydifluorid, Nioboxytrifluorid (Marignac) 30 C.  
Kupferfluorür, Darst. nach Berzelius 30 C, Versuche der Darstellung nach Mauro 31, Nichtexistenz 33.  
Kupferfluoxymolybdat, Darst. 25, Krystallf. 26, Eigenschaften 26 (Fr. Mauro).  
Kupferhydroxyd, Beständigkeit (Tommasi) 197 C, (Harms) 200 C, Zusammensetzung des frischgefällten Hydrates (Spring und Lucion) 199, Beständigkeit in Salzlösungen 204, Einwirkung von Kali- und Natronlauge auf die Entwässerung 207, von Salzlösungen auf dieselbe, 209.  
— Einwirkung auf die Salze der Halogenwasserstoffsäuren (Spring u. Lucion) 218.  
Kupferoxydhydrat und basische Verbindungen desselben, Entwässerung bei Gegenwart von Wasser (W. Spring und M. Lucion) 184.  
— Einwirkung auf Bromkalium 211, Chlorbarium 212, Chlorkalium 210, Chlornatrium 209, Chlorzink 213, Jodkalium 211, Kaliumnitrat 215, Magnesiumsulfat 213, Mangansulfat 214 (Spring und Lucion).  
Kupferoxydoxydulbromür (Spring und Lucion) 211.  
Kupferoxydoxydulchlorür (Spring und Lucion) 218.  
Kupferoxydoxyduljodür (Spring und Lucion) 212.  
Kupfersulfat, Verwittern desselben (Baubigny und Péchard) 271 R.
- L.
- Laboratoriumsversuche, chemische (A. von Kalcinszky) 264 R.

Legierungen, mikrographische Analyse (G. Guillemin) 274 R.  
 Leitfähigkeit von Lösungen beeinflusst durch kleine Mengen von Nichtleitern (Rich. J. Holland) 463 R.  
 — Umwandlung in Analcim (St. J. Thugutt) 137.  
 Leucit-Nephelingrouppe (C. Rammelsberg) 277 R.  
 Leuchtgas, Stickstoffgehalt desselben (E. Davis) 276 R.  
 — Untersuchung auf Cyan (H. Drehschmidt) 477 R.  
 Licht, Absorption durch Natriumdampf (Merkelbach) 265 R.  
 Lithionnephelin, Nichtdarstellbarkeit nach Thugutt 116; indirekte Darstellung nach Heumann 116 C.  
 Lithiophyllit, Lithiongehalt 117 C.  
 Lithium, Vorkommen in kalihaltigen Silikaten (Thugutt) 117, (Bunsen und Kirchhoff) 117 C.  
 Lithiumchlorid, Doppelverbindungen mit Manganchloriden (A. Chassevant) 267 R.  
 Lithiumtetrachloridmonojodid (Wells, Wheeler und Penfield) 259.  
 Lösung und Pseudolösung (H. Picton und S. E. Linder) 109 R.  
 Lösung, Änderung der Leitfähigkeit durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters (Rich. J. Holland) 463 R.  
 — feste. Ein Fall derselben (E. A. Schneider) 461 R.  
 Lösungen, schwache; kryoskopisches Verhalten derselben (S. U. Pickering) 464 R.  
 Lösungswärme von Gasen in Flüssigkeiten (S. U. Pickering) 463 R.

## M.

Magnesit, (F. Bleichsteiner) 277 R.  
 Magnesium, basische Sulfate desselben (St. J. Thugutt) 149.  
 — Verwendung (J. F. Schuster) 274 R.  
 Magnesiumchlorid, Trennung von

Kalium- und Natriumchlorid durch Amylalkohol (R. B. Riggs) 474 R.  
 Magnesiumnephelinhydrat, Verhalten zu Magnesiumsalzen (Lemberg) 119 C.  
 Magnesiummolybdat-Difodid (Filhol) 255 C.  
 Magnesiumsulfat, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring u. Lucion) 216.  
 Magnus'sches Salz, neues Isomeres desselben (Alfonso Cossa) 182.  
 Manganchloride, Doppelverbindungen mit Chlorlithion (A. Chassevant) 267 R.  
 Manganoxysalze, neue (Oxalate), (A. Lumière u. A. Seyewetz) 269 R.  
 Mangansodalith (St. J. Thugutt) 117.  
 Mangansulfat, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring u. Lucion) 214.  
 Mangansulfit, Darstellung (G. Denigès) 467 R.  
 Mesobromatsodalith (St. J. Thugutt) 75.  
 Mercurizinkcyanid (W. R. Dunstan) 470 R.  
 Metalle, elektrolytische Trennung nach neuer Methode (H. Freudenberg) 476 R.  
 — Verhalten zu Salpetersäure (Cl. Montemartini) 468 R., 469 R.  
 — Verhalten zu Stickoxyd (P. Sabatier und J. B. Senderens) 111 R., 266 R.  
 — der alkalischen Erden, Verhalten ihrer Amalgame gegen Stickstoff und Kohlenstoff (M. L. Maquenne) 111 R.  
 Metallhydrosulfide, (S. E. Linder u. H. Picton) 110 R.  
 Metalloxyde, Verhalten zu Stickoxyd (J. B. Senderens) 111 R., 265 R. (P. Sabatier u. J. B. Senderens) 266 R.  
 Metallsulfate, Verwittern derselben (Baubigny und Péchard) 271 R.  
 Metaphosphate, Konstitution



(C. Friedheim) 382, (C. Blomstrand) 367 C.

**Methode**, luftthermometr., zur Best. des Siedepunktes schwerflüchtiger Verbindungen (Fr. Freyer und V. Meyer) 5.

**Methoden**, graphische, deren Anwendung bei chemischen Studien (A. Bourgougnon) 461 R.

**Mineralquelle**, eisen- und schwefelsäurehaltige (von Roufaque i. d. Pyrenäen) (J. Ch. Essner) 277 R.

**Mineralwässer**, (P. Parmentier) 479 R.

— Analyse der Kärntner Römerquelle (A. Jolles) 480 R.

— Gehalt an Thonerde (F. Parmentier) 276 R., eisenhaltige (J. Riban, F. Parmentier) 277 R.

**Molekularvolumina** gelöster Stoffe (J. Traube) 461 R.

**Molybdänoxyfluorid** u. Nichtexistenz des Kupferfluorürs (Francesco Mauro) 25.

**Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid**, Darst. 27, Krystallform 28, Verhalten 29 (Fr. Mauro).

**Molybdänoxytrifluorid-Zinkfluorid**, Darst. 33, Krystallf. und Verh. 34 (Fr. Mauro).

**Molybdänsäure**, Verhalten gegen Monokaliumarsenat 329, gegen Arsensäure 349, gegen Dikaliumarsenat 354, gegen Trikaliumarsenat 356, Verhalten gegen Natriumarsenate 357 (C. Friedheim und F. Mach).

**Molybdänvanadate**, Bildung und Zusammensetzung (C. Friedheim) 317, 318, 376.

**Molybdate**, saure, Doppelsalze mit Arsenaten (C. Friedheim) 376.

**Molybdatojodate** (C. Blomstrand) 366 C.

**Molybdatsodalith** (St. J. Thugutt) 87 C.

**Muscovit**, Lithiongehalt 117 C.

## N.

**Natriumchlorid**, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring u. Lucion) 206.

— Trennung von Magnesiumchlorid durch Amylalkohol (R. B. Riggs) 474 R.

**Natriumdampf**, Asorption des Lichtes durch denselben (Merkelbach) 265 R.

**Natriumeisensulfid**, Entstehung auf nassem Wege (St. J. Thugutt) 146, Vorkommen im Nosean (Vogelsang) 146 C.

**Natriumhypobromit**, anormale Färbung der Lösung (G. Denigès) 467 R.

— zur Reinigung von Phosphor (G. Denigès) 466 R.

**Natriumphosphat**, Herstellung, (G. Watson) 274 R.

**Natriumsulfit**, saures, Verhalten gegen Jod (R. Otto) 475 R.

**Natriumtetrachloridmonojodid** (Wells, Wheeler u. Penfield) 258, 263.

**Natronnephelin** (Dölter) 68 C., (Gmelin) 68 C., (Fouqué u. Levy) 68 C., Molekulargewicht nach Silber 69 c., Darst. nach Gorgeu 69 C.

— Begünstigung der Krystallisation desselben durch die höheren Fettsäuren (St. J. Thugutt) 103.

**Natronnephelinhydrat**, Darstell. nach Lemberg 67, Krystallform 67, Eigenschaften 68 (St. J. Thugutt).

**Natronsalze**, Addition derselben zu Mineralien (Lemberg) 65 C.

**Nichtleiter**, Einfluss auf Leitfähigkeit von Lösungen (Rich. J. Holland) 463 R.

**Nickel**, Atomgewichtsbestimmungen desselben, (Gerhard Krüfs und F. H. Schmidt) 235; aus fraktioniertem Nickeltetrakarbonyl 243 ff.; nach L. Mond, C. Langer u. Fr. Quinke 252 C.; nach Schützenberger 254 C.

— Gehalt an alkalisch reagierender

- Substanz (Winkler, Krüfs und Schmidt) 238.
- Nickel, Nachweis bei Gegenwart von Kobalt (L. Lafay) 475 R.
- Untersuchungen über dasselbe (M. Lachaud u. Ch. Lepierre) 472 R.
- und Kobalt, Untersuchungen über dieselben (Doppelsulfate), (Ch. Lepierre u. M. Lachaud) 270 R.
- Verhalten zu Natriumgoldchlorid (Winkler) 237 C.
- Nickelcarbonyl (Berthelot) 270 R., Oxydation desselben (Berthelot) 270 R.
- Nickelchlorid, Verhalten beim Erhitzen im Wasserstoffstrome (P. Schützenberger) 253 C.
- Nickelfluorid, wasserfreies (C. Poulenc) 472 R.
- Nickelfluoride, wasserfreie, krystallisierte (C. Poulenc) 112 R.
- Nickelkaliumfluorid (C. Poulenc) 472 R.
- Nickeloxyd, Verhalten beim Erhitzen (Schützenberger) 254 C.
- Nickeltetrakarbonyl, Darstellung (Krüfs und Schmidt) 242.
- Niederschlagsmembrane, Permeabilität (G. Tammann) 462 R.
- Nioboxytrifluorid-Kupferfluorid (Marignac) 30 C.
- Nitrate, basische, Verhalten gegen Wasser (G. Rousseau u. G. Tite) 268 R.
- jodometrische Bestimmung (F. A. Gooch und H. W. Gruener) 475 R.
- Nitratsodalith, nach Lemberg 89 C., nach Thugutt 89.
- Nitrite, Verhalten derselben in alkalischer Lösung (Lunge) 19 C.
- Nitrometalle (P. Sabatier und J. B. Senderens) 271 R.
- Nosean, Verhalten gegen Wasser (St. J. Thugutt) 146.

#### O.

- Oberflächenspannung des Wassers in Beziehung zur Temperatur (Boris Weinberg) 461 R.
- von Flüssigkeiten in Be-

ziehung zur chemischen Zusammensetzung (C. E. Linebarger) 461 R.

Obsidian, Verhalten gegen Wasser bei 200° (St. J. Thugutt) 151.

Orthoklas, Lithiumgehalt 117 C.

Oxalatsodalith (St. J. Thugutt) 106.

Oxydationsketten (W. D. Bancroft) 463 R.

Oxyfluoride, Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd (A. Piccini) 21.

#### P.

Palladium, Atomgewicht (G. H. Bailey und Th. Lamb) 474 R.

Paragonit, Lithiongehalt 117 C.

Pentahalogenverbindungen der Alkalimetalle (H. L. Wells, H. L. Wheeler, S. L. Penfield) 255.

Perchloratsodalith (St. J. Thugutt) 77.

Permeabilität v. Niederschlagsmembranen (G. Tammann) 462 R.

Permolybdänsäure, Bildungswärme (E. Péchard) 265 R.

Permolybdate (E. Péchard) 111 R.; Bildungswärme (E. Péchard) 265 R.

Petalit, Lithiongehalt 117 C.

Pflanzen, Gehalt an Kieselsäure (Berthelot u. André) 276 R.

Pflanzenerde, Schwefelgehalt, (Berthelot u. André) 276 R.; spontane Oxydation (Berthelot u. André) 276 R.

m-Phenylendiamin, Aufbewahrung der zum Nachweis von Nitriten und Wasserstoffsuperoxyd bestimmten Lösung (G. Denigès) 476 R.

Phenylhydrazin, anorganische Derivate desselben (A. Michaelis) 266 R.

Phosphate, Fällung durch Ammoniummolybdat (B. Moreau) 474 R.

— arsenreiche, Verarbeitung (L. Schucht) 275 R.

Phosphatsodalith (Lemberg, Thugutt) 90.

Phosphor, schwarzer (J. A. Flückiger) 466 R.



- Phosphor, Verhalten gegen Kupfer (Granger) 472 R.
- Reinigung mit Natriumhypobromit (G. Denigès) 466 R.
- Modifikation des toxikologischen Nachweises desselben nach der Methode von Blondlot und Dusart (G. Denigès) 474 R.
- Phosphormolybdate, Konstitution (C. Friedheim) 401.
- Phosphorpalladiumverbindungen (E. Fink) 272 R.
- Phosphorsäure, reine, Herstellung (G. Watson) 274 R.
- Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat nach der Molybdänmethode, (H. Neubauer) 45, Fehler, die hierbei eintreten, (H. Neubauer) 49.
- Fällung nach Peitzsch, Rohn und P. Wagner 47 C.
- Fällung nach Abesser, Jani und Märcker 47 C.
- volumetrische Bestimmung (Matteo Spica) 476 R.
- Gehalt der ostpreussischen Ackererden (Köhler) 479 R.
- Phosphorstickstoffbromür (A. Besson) 266 R.
- Phosphorwolframate, Bildungsweise (C. Scheibler) 315 C., Darstellung: (Gibbs) 316 C., (Kehrmann) 316 C.
- Pipetten, Kalibrierungsmethode derselben (F. Clowes) 273 R.
- Platin, reines; Herstellung (F. Mylius und F. Förster) 272 R.
- Trennung von Iridium (M. Antony) 474 R.
- Iridium s. Thermoelektrische Paare.
- Platinmetalle, Schmelzbarkeit (E. Matthey) 474 R.
- Atomgewichte (K. Seubert) 236 C.
- Platin-Rhodium, s. Thermoelektrische Paare.
- Platinsalze, stickstoffhaltige (M. Vèzes) 272 R.
- Platinverbindungen, basische (Alfonso Cossa) 182.
- Platososemiäthylaminchlorid-Platosodiaminchlorid (Alf. Cossa) 192.
- Platososemiäthylaminchlorid-Platosodipyridinchlorid (Alf. Cossa) 193.
- Platososemiaminchlorid-Platosodiäthylaminchlorid (Alfonso Cossa) 187.
- Platosodipyridinchlorid (Alfonso Cossa) 183.
- Platososemipyridinchlorid-Kaliumchlorid (Alf. Cossa) 189.
- Platosodiäthylaminchlorid (Alf. Cossa) 192.
- Platosodiaminchlorid (Alfonso Cossa) 188.
- Platosodipyridinchlorid (Alf. Cossa) 189.
- Polarisationskolorimeter (H. Krüfs) 465 R.
- Polarisationsphotometer, Spalteinrichtung derselben, um auch ohne Achromatisierung der Kalkspatprismen vollständige Achromasie der Grenzlinie zu erhalten (S. Czapski) 265 R.
- Pseudolösungen (H. Picton u. S. E. Linder) 109 R.
- Pyritabbrände, Bestimmung ihres Schwefelgehaltes (G. Lunge) 275 R.
- Verwendung zur Fabrikation von Eisensalzen (A. u. P. Buisine) 275 R.
- Q.**
- Quecksilberbromid, Siedep. (Fr. Freyer u. V. Meyer) 4.
- Quecksilberchlorid, Siedep. (Fr. Freyer u. V. Meyer) 4.
- Quecksilberluftpumpe z. Heben des Quecksilbers in den verschiedenen Arten von Quecksilberluftpumpen (F. J. Smith) 476 R.
- Quecksilberphosphür (Granger) 267 R., 470 R.
- R.**
- Reinigungsmassen des Leuchtgases; Untersuchung auf Cyan (H. Drehschmidt) 477 R.

- Rhodianbaryum, Krystallwasser-  
gehalt (S. Tscherniac) 467 R.
- Rhodiumammoniumchloronitrat  
(Leidié, Wilm) 54.
- Rhodiumbasen, Konstitution 279,  
Konstitution 269 R, 279, (S. M.  
Jørgensen).
- Rhodiumchlorid, Doppelsalze mit  
Ammonchlorid nach Leidié 52 C,  
nach Wilm 58 C.
- Rhodiumsalze (Th. Wilm) 51.
- Rhodosochromsalze s. Chrom-  
ammoniakverbindungen.
- Rohrzuckerproduktion, anorga-  
nische Bestandteile derselben (Alberti  
und Hempel) 477 R.
- Roscoelith, Lithiongehalt 117 C.
- Roussin's Salz, Studien über das-  
selbe (L. Marchlewski und J. Sachs)  
175.
- (eisenheptanitrososulfosaures Ka-  
lium) Darstellung nach Roussin 175 C,  
Rosenberg, Porczinski, Pawel 176 C,  
Zusammensetzung 177, 178, Reini-  
gung nach Marchlewski und Sachs  
179, Konstitution nach Michaelis  
180 C, Molekulargewicht nach Raoult's  
Methode (L. Marchlewski u. J. Sachs)  
180.
- Rubidium, Chloraurate und Brom-  
aurate (Wells, Wheeler und Penfield)  
467 R.
- Rubidiumbromid-Auribromid  
(Wells, Wheeler und Penfield) 304.
- Rubidiumchlorid, Verbindungen  
mit 1 Mol. Jodsäure 441 C,  
Krystallform 447.
- — mit 2 Mol. Jodsäure 442  
(Wheeler und Penfield).
- Rubidiumchlorid-Aurichlorid  
(Wells, Wheeler und Penfield) 304.
- Rubidiumdichloridtrijodid  
(Wells, Wheeler und Penfield) 257.
- Rubidiumjodat (Wheeler und Pen-  
field) 436.
- saures (Wheeler und Penfield) 438.
- Rubidiumjodid (Di-) - Silberjodid  
(Wells, Wheeler und Penfield) 301.
- S.**
- Salpetersäure, Einwirkung auf Zink  
(Cl. Montemartini) 468 R, auf Metalle  
(Cl. Montemartini) 468, 469 R.
- Salpetrige Säure, Verhalten zu  
Salpetersäure (L. Marchlewski) 18,  
(Montemartini) 18 C.
- Verhalten zu salpetriger Säure  
(L. Marchlewski) 18, (Montemartini)  
18 C.
- Salze, alkalische, Verhalten gegen  
Indikatoren (A. H. Allen) 475 R.
- Best. der elektrolytischen Disso-  
ziation aus der Löslichkeit, (Arth.  
A. Noyes) 108 R.
- gefärbte; elektrolytische Dissozia-  
tion und Absorptionsvermögen (G.  
Magnanini) 464 R.
- komplexe, Definition nach Ost-  
wald 314 C; Herstellung nach  
Finkener 316 C.
- mit Molybdänsäure als Basis nach  
Berzelius 323 C.
- neutrale, Verhalten gegen Indika-  
toren (A. H. Allen) 475 R.
- Verhalten gegen Glas (F. Förster)  
478 R.
- Salzlösungen, siedende, Temperatur  
der Dämpfe derselben (Sakurai Joji  
110 R.
- Salzpaare, Löslichkeitskurve solcher,  
die sowohl Doppelsalz als Misch-  
krystalle bilden bes. von Salmiak  
und Eisenchlorid (H. W. Bakhuis-  
Roozeboom) 461 R.
- Salzsäuregas, trockenes; Ver-  
halten zu Doppelspat (R. E. Hughes  
und F. R. L. Wilson) 467 R.
- Säuren, Affinitätsgrößen derselben  
(Eug. Lellmann u. Joh. Schliemann)  
264 R.
- komplexe anorganische (F. Kehr-  
mann u. M. Freinkel) 472 R.
- mehrbasische (W. Ostwald) 109 R.
- Verhalten gegen Indikatoren (A. H.  
Allen) 475 R.



- Sauerstoff, Bestimmung des in Wasser gelösten (M. A. Adams) 110 R.
- flüssiger, Spektrum und Refraktionsindizes (Liveing und Dewar) 464 R.
- komprimierter, Anwendung in der kalorimetrischen Bombe (Berthelot) 265 R.
- Sauerstoffgas, Fabrikation (F. Fanta) 274 R.
- Schlacke, Bestimmung in Schmiedeeisen (A. E. Barrows u. Th. Turner) 477 R.
- Schmiedeeisen, Schlackenbestimmung (A. E. Barrow und Th. Turner) 477 R.
- Schwefel, Bestimmung in Kohlen und organischen Substanzen (W. Hempel) 276 R.
- Bestimmung und Bindung in der Pflanzenerde (Berthelot u. André) 276 R.
- Bestimmung in Pyritabbränden (G. Lunge) 275 R.
- Einwirkung desselben bei Gegenwart von Wasser auf die Salze mehrbasischer Säuren (J. B. Senderens) 264 R.
- Siedepunkt, nach dem Luftthermometrischen Verfahren ermittelt (Fr. Freyer u. V. Meyer) 5.
- Trennung vom Roheisen (Ball u. Wingham) 275 R.
- unlöslicher (W. Schmitz-Dumont) 465 R.
- Schwefelaluminium, Bildung (A. H. Bucherer) 268 R.
- Schwefelbestimmung (F. P. Treadwell) 474 R.
- Schwefelblumen, Verhalten gegen schweflige Säure (A. Colefax) 110 R.
- Schwefelsäure, Amid und Imid derselben (Wilh. Traube) 466 R.
- Bestimmung neben Tetrathionsäure (Topf, Meineke) 162.
- Betriebsresultate bei Konzentration derselben in Glasretorten (F. Lüty) 273 R, (G. Lunge) 273 R.
- Schwefelsäure, Bildung durch brennendes Leuchtgas (E. Priwoznik) 466 R.
- Gewichtsanalyse derselben (M. Ripper) 36.
- Titration durch Barythydrat (H. Droop-Richmond) 475 R.
- Schwefelsäure-Prozess, Neue Theorien desselben (W. R. Potter) 466 R.
- Schweflige Säure, Einwirkung auf Schwefelblumen (A. Colefax) 110 R.
- Verhalten zu Jodeyan (E. v. Meyer) 157 C.
- Selenatsodalith (St. J. Thugutt) 86.
- Selenitsodalith (St. J. Thugutt) 80.
- Siedepunkt, Bestimmung desselben nach der luftthermometr. Methode bei schwerflüchtigem Körper (Fr. Freyer u. V. Meyer) 5.
- Siedepunkte von anorganischen Halogenverbindungen (Fr. Freyer u. V. Meyer) 1.
- Silber, Doppelhalogenide mit Alkalimetallen (Wells, Wheeler u. Penfield) 467 R.
- kolloidales (E. A. Schneider) 473 R.
- Silberhaloid-Moleküle, Aufspaltung durch mechanische Kraft (C. Lea) 473 R.
- Silbersulfidsodalith (Heumann, Szilasi) 118 C.
- Silberoxyd, Bestimmung und Entwässerung (M. Carey-Lea) 449, 473 R.
- Siliciumfluorid - Kupferfluorid (Marignac) 130 C.
- Siliciumtetrachlorid (Gust. Rauter) 268 R.
- Silikate, Verhalten gegen Reagenzien verschiedener Konzentration (St. J. Thugutt) 133.
- Soda, kaustische; wechselnde Zusammensetzung in demselben Fasse (J. Watson) 274 R.
- Sodalithe, Metamerien derselben

(St. J. Thugutt) 119, Konstitution derselben 123 C.  
Sodalith, Verhalten gegen Calciumchlorid (St. J. Thugutt) 121.  
— Verhalten in der Weißglut (St. J. Thugutt) 124.  
Sordawalit, Verhalten gegen Wasser (St. J. Thugutt) 155.  
Spektroskopische Messungen nach Interferenz-Methoden (A. Michelson) 465 R.  
Stärke, Verhalten gegen Jod (G. Rouvier) 142 R.  
Stahl, Bestimmung des Chromgehaltes (J. Clark) 275 R.  
Steinkohle zur Verhüttung von Bleierzen (G. Kroupa) 215 R.  
— Wärmeverbrauch bei der Destillation (H. von Jüptner) 477 R.  
Stickstoffdioxyd, Eigenschaften (P. Sabatier und J. B. Senderens) 271 R.  
— flüssiges, Dissoziation desselben (W. Ostwald) 110 R.  
Stickstoffgehalt des Leuchtgases (E. Davis) 276 R.  
Stickstoffsauerstoffverbindungen, Zersetzung in salpetersaurer Lösung (A. Montemartini) 465 R.  
Stickstoffwasserstoffsäure, Bildungswärme (Berthelot u. Matignon) 265 R.  
— Synthese (Wilh. Wislicenus) 465 R.  
Stickoxyd, Verhalten zu Metalloxyden (J. B. Senderens) 265 R.  
— Verhalten zu Metallen und Metalloxyden (P. Sabatier u. J. B. Senderens) 266 R.  
—, Einwirkung desselben auf Metalle und Metalloxyde (P. Sabatier u. J. B. Senderens) 111 R.  
Stickoxydul, Refraktionsindices (Living und Dewar) 464 R.  
Strontiannephelin (St. J. Thugutt) 118.  
Strontiumsalze, Befreiung von Baryum (Adrian u. Bougarel) 479 R.

Strontiumsalze, Gehalt an Calcium und Strontium (L. Barthe) 479 R.  
Studien, mineralchemische (St. J. Thugutt) 65, 113.  
Sulfatsodalith, Bildung nach Lemberg 81 C., nach Friedel 82 C., nach Thugutt 82.  
— Verhalten gegen Kalikarbonat (St. J. Thugutt) 139.  
Sulphhydratsodalith (St. J. Thugutt) 94.  
Sulfidsodalith (St. J. Thugutt) 94.  
Sulfitsodalith (St. J. Thugutt) 80.  
Sulfoferrite, Bildung 145, Reaktionen (St. J. Thugutt) 149.

## T.

Tetrathionsäure, Bestimmung neben Schwefelsäure (Topf, Meineke) 162.  
Thallosulfit (K. Seubert und M. Elten) 434.  
Thermodynamik der elektrolytischen Dissoziation (J. J. van Laar) 463 R.  
Thermoelektrische Paare aus Platin-Iridium und Platin-Rhodium (C. Barns) 463 R.  
Thonerde in Mineralwässern (F. Parmentier) 276 R.  
Titanfluorid-Kupferfluorid (Marrignac) 30 C.  
Triphylin, Lithiongehalt 117 C.  
Turmalin, Lithiongehalt 117 C.

## U.

Übermolybdänsäure, (E. Péchard) 260 R.  
Überschwefelsäure und deren Salze (Berthelot) 266 R.  
Ultramarin, Konstitution nach Knapp, Breunlin, Heumann 95 C., nach St. J. Thugutt 94 ff.  
Unterphosphorsäure, einige Salze (Li, Th, Ba, Mg, Be), derselben (C. Rammelsberg) 266 R.  
Untersuchungen, photometrische (O. Lummer und E. Brodhun) 264 R.



V.

- Vanadatsodalith (St. J. Thugutt) 91.  
Vanadintrifluoride (A. Piccini und G. Giorgis) 471 R.  
Vanadiumarsenate, Konstitution (C. Friedheim) 319 C.  
Vanadiumkaliumsulfat Konstitution (C. Friedheim) 320 C.  
Vanadiumphosphate, Konstitution (C. Friedheim) 319 C.  
Vanadiumpyrosulfat, Konstitution (C. Friedheim) 320 C.  
Verbindungsgewicht, rationelle Methode zur Bestimmung desselben (H. Remmler) 222.  
Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären; Abhängigkeit derselben von der Schwere des die Atmosphäre bildenden Gases (Luft, Wasserstoff, Stickoxydul, Kohlensäure, Jodwasserstoff) 8, 9—13. Dieselbe bestimmt bei Anwendung von Dämpfen 9, (Äther, Alkohol, Methylalkohol, Perchlormethan, Jodäthyl) 15—17.  
Apparat zur Ausführung dieser Bestimmungen 14 (R. D. Phookan.).

W.

- Wasser, ägyptische (H. Droop-Richmond) 480 R.  
Wärme, Fortpflanzung in Krystallen (Ed. Jannetaz) 110 R.  
Wagenkonstruktionen nach J. Nemetz (B. Pensky) 273 R.  
Wasser, Ammoniakbestimmung und Entfernung organischer Substanz (J. B. Colemann) 274 R.  
— Bestimmung des darin gelösten Sauerstoffs (Adams, M. A.) 110 R.  
— Zusammensetzung und das Volumgesetz von Gay-Lussac (A. Leduc) 265 R.  
Wassergas, Versuch der Darstellung (R. Lüpke) 264 R.  
Wasserstoff, Linienspektrum (G. D. Liveing) 464 R.  
— Occlusion durch Blei (Shields, Frankland, Streintz) 452 C.

- zweites oder zusammengesetztes Spektrum von A. Hasselberg und Struktur desselben (Ant. Grünwald) 464 R.  
Wasserstoffsuperoxyd, Einwirkung desselben auf Fluoride und Oxyfluoride (A. Piccini) 21.  
— Molekulargewicht und Lichtbrechungsvermögen (G. Carrara) 464 R.  
Wichtisit, Verhalten gegen Wasser und Natriumkarbonat (St. J. Thugutt) 154.  
Wismutbromid, Siedepunkt nach V. Meyer und Krause 4 C.  
Wismutchlorid, Siedepunkt (Fr. Freyer und V. Meyer) 4.  
Wolframatsodalith (St. J. Thugutt) 88.  
Wolframoxydifluorid-Kupferfluorid (Marignac) 30 C.  
Wolframvanadate, Bildung und Zusammensetzung (C. Friedheim) 317 C, 318 C, 376 C.

Z.

- Zink, basische Sulfate desselben (St. J. Thugutt) 149.  
Zinkchlorid, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring und Lucion) 213.  
Zinknitrate, basische (J. Riban) 111 R.  
Zinknitrat, basisches; Darstellung (A. Terreil) 267 R.  
Zinksulfid, Darst. (G. Denigès) 467 R.  
Zinnbisulfidsodalith (Heumann, Szilasi) 118 C.  
Zinnbromür, Siedepunkt; nach Carnelley u. Williams 1 C.; nach Freyer u. V. Meyer 4; Darstellung im Großen aus Bromwasserstoff und Zinn 2; Bestimmung des Siedepunktes 3; Verhalten der Lösung beim Eindampfen nach Löwig 2 C.  
Zinnchlorür, Siedepunkt (Biltz u. V. Meyer) 1 C.  
Zinnfluorid-Kupferfluorid (Marignac) 30 C.

## Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R = Referat, C = Citat.

### A.

- Abesser, Jani u. Märcker, Fällung der Phosphorsäure 47 C.  
 Abrahall, J. L. Hoskyns, Atomgewicht von Bor 470 R.  
 Adams, M. A., Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff 110 R.  
 Adrian und Bougarel, Technischer Vorgang zur direkten Trennung des Baryts von Strontiumsalzen 479 R.  
 Alberti und Hempel, Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Rohrzuckerprodukten 477 R.  
 Allen, Alfred H., Neutralitätszustand 475 R.  
 Amagat, E. H., Über die Dichte verflüssigter Gase und ihrer gesättigten Dämpfe und über die Konstanten des statischen Punktes der Kohlensäure 110 R.  
 André s. Berthelot.  
 Angeli, Angelo, und Boeris, Giovanni, Über d. Einfluß der elektrolitischen Dissoziation auf die Zusammensetzung des Ammoniumnitrits in wässriger Lösung 462 R.  
 Antoine, Ch., Gesamtwärme der Dämpfe 265 R.  
 Antony, M., Trennung des Platins vom Iridium 474 R.  
 Arrhenius, Sv., Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen 462 R.

### B.

- Bäckström, Konstitution des Sodoliths 123 C.  
 Bailey, G. H., und Lamb, Th., Atomgewicht des Palladiums 474 R.  
 Baker, H. B., Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber 473 R.

- Bakhuis-Roozeboom, H. W., Die Löslichkeitskurve für Salzpaare, welche sowohl Doppelsalz als Mischkrystalle bilden, speziell für Salmiak und Eisenchlorid 461 R.  
 Ball und Wingham, Trennung des Schwefels vom Roheisen durch Alkalien 275 R.  
 Balland, Aluminium 274 R.  
 — Verwertbarkeit von Aluminium 479 R.  
 Bancroft, W. D., Über Oxydationsketten 463 R.  
 Barrows, A. E. u. Turner, Th., Bestimmung der Schlacke im Schmiedeeisen 477 R.  
 Barthe, L., Über die Gegenwart des Baryums und Calciums in Strontiumsalzen des Handels, bes. im Strontiumbromid 479 R.  
 Barthel, G., Spiritus-Bunsenbrenner, 476 R.  
 Batelli, A., Thermische Eigenschaften der Dämpfe 265 R.  
 Baubigny, H., u. Péchard, E., Über das Verwittern des Kupfersulfates und einiger anderer Metallsulfate 271 R.  
 Berg, Chromatojodate 366 C.  
 Bergemann, Konstitution des Sodoliths 123 C.  
 Berthelot, Anwendung von komprimiertem Sauerstoff in der kalorimetrischen Bombe 265 R.  
 — Einige neue Beobachtungen über die Anwendung der kalorimetrischen Bombe 265 R.  
 — Oxydation des Nickelcarbonyls 270 R.  
 — Über das Nickelcarbonyl 270 R.



Berthelot, Untersuchungen über die  
Überschwefelsäure und ihre Salze  
266 R.

Berthelot u. André, Bestimmung  
u. Bindung des Schwefels in der  
Pflanzenerde 276 R.

— Spontane Oxydation der Humus-  
säure und Pflanzenerde 276 R; Kiesel-  
säure in den Pflanzen 276 R.

— Unters. über Humussubstanzen 276  
R., Kalorimetr. Unters. der Humus-  
säure aus Zucker 276 R.

Berthelot u. Matignon, Bildungs-  
wärme des Hydrazins und der Stick-  
stoffwasserstoffsäure 265 R.

Besson, A., Über ein Stickstoff-  
phosphorbromür 266 R.

Bettendorf u. von Lasaulx, Natur  
des Ardenmits 117.

Berzelius, Konstitution des Sodaliths  
123 C.

— Salze mit Molybdänsäure als Basis  
323 C.

Biltz, H., Über die Gasdichte der  
Halogenwasserstoffsäure bei niedriger  
Temperatur 463 R.

Biltz und V. Meyer, Siedepunkt des  
Zinnchlorürs 1 C.

Bleichsteiner, F., Über Magnesit  
277 R.

Blomstrand, C., Molybdatjodate 366  
C., Konstitution 369, Metaphosphate,  
Jodate, Konstitution 367 C.

— Konstitution des Alauns 321 C.

Boeris, G., s. Angeli, A.

du Bois, H., Intensivnatronbrenner 265  
R.

Bougarel s. Adrian.

Boullay, Kaliumjodid (Di-) — Silber-  
jodid 301 C.

Bourgougnon, A., Anwendung gra-  
phischer Methoden bei einigen che-  
mischen Studien 461 R.

Brunemann, A. A., Bürettenhalter  
476 R.

Breunlin, Konstitution des Ultra-  
marins 95 C.

Brodhun, E., s. Lummer, O.

Brögger, Konstitution des Sodaliths  
123 C.

Brügelmann, Reinigung des bei der  
Bestimmung der Schwefelsäure er-  
haltenen Baryumsulfates 37 C.

Bucherer, A. H., Über die Bildung  
von Schwefelaluminium 268 R.

Buisine, A. und P., Verwendung des  
gerösteten Pyrits zur Fabrikation  
von Eisensalzen 275 R.

Bunsen und Kirchhoff, Lithium-  
gehalt der Silikate 117 C.

Bunsen, Reinigung des bei der Be-  
stimmung der Schwefelsäure erhal-  
tenen Baryumsulfates 37 C.

Bunte, Wertbestimmung der Kohle  
276 R.

Burns, C., Thermoelektrische Paare  
aus Platin-Iridium u. Platin-Rhodium  
463 R.

### C.

Carnelley, Flüchtigkeit des Bleis  
455 C.

Carnot, A., Zusammensetzung fossiler  
Knochen und wechselnder Fluor-  
gehalt geologischer Schichten 274 R.

Carrara, G., Molekulargewicht und  
Lichtbrechungsvermögen des Wasser-  
stoffsperoxyds 464 R.

Causse, H., Löslichkeit von Antimon-  
chlorür in konzentrierten Lösungen  
von Chlornatrium 471 R.

Chassevant, A., Doppelchlorüre aus  
Chlorlithium und den Chlorüren der  
Mangangruppe 267 R.

Clark, Methoden zur Bestimmung von  
Chrom in Ferrochrom und Stahl  
275 R.

Clarke, Hydronephelin 68 C.

— Konstitution des Sodaliths 123 C.

Clowes, F., Kalibrierungsmethode für  
Pipetten 273 R.

Colefax, A., Über die Einwirkung  
von schwefliger Säure auf Schwefel-  
blumen 110 R.

Colemann, J. B., Über die geeignete

Form von Destillationsretorten zur Bestimmung von Ammoniak in Wasser und zur Befreiung des Wassers von organischer Substanz 274 R.

Colemann, J. B., und Granger, J. D., Volumetr. Bestimmung von Calciumphosphat mittelst Uranlösung 274 R.

Collan, Uno, Beitrag zur Kenntnis der Autokatalyse 762 R.

Cossa, Alfonso, Über eine neue Reihe von basischen Platinverbindungen 182.

Cramer, C., Über die Flüchtigkeit der Kieselsäure 268 R.

Czapski, S., Einrichtung der Spalten an Polarisationsphotometern zur vollständigen Achromasie der Grenzlinie 265 R.

#### D.

Dagger, J. H. J., Fabrikation und Handelswert von Aluminium 274 R.

Davis, G., Stickstoff im Leuchtgas 276 R.

Debray, Arsenmolybdate 325 C.

Delépine, Über alkoholische Lösungen von Ammoniak 465 R.

Demuth, Dampfdichtebest. in Wasserstoffatmosphäre 7 C.

Denigès, G., Aufbewahrung der Lösungen von Phenylendiamin, welche zum Nachweis von Nitriten und Wasserstoffsuperoxyd dienen 476 R.

— Darstellung von Zink-, Mangan- u. Cadmiumsulfid 467 R.

— Die Ursache anormaler Färbungen von Natriumhypobromidlösungen in gewissen Glasgefäßen 467 R.

— Reinigung von Phosphor mit Natriumhypobromid 466 R.

— Über eine Modifikation des toxikologischen Nachweises von Phosphor nach der Methode von Blondlot und Dusart 474 R.

Dewar, s. Liveing.

Dölter, Natronnephelin 68 C.

Drehschmidt, H., Bestimmung des Cyans in Reinigungsmassen und Leuchtgas 477 R.

Droop-Richmond, H., Normal-Schwefelsäure, Baryumsulfat und  $\frac{1}{10}$  Normal-Barythydrat 475 R.

— Ägyptische Wässer 480 R.

Duboin, A., Künstliche Herstellung von Kalinephelin 277 R.

Dunstan, W. R., Über Meeurizinkcyanid; ein Studium der Bildungsweise und der Eigenschaften eines unlöslichen Doppelsalzes 470 R.

#### E.

Elten, M., s. Seubert, Karl.

Essner, J. Ch., Analyse der Quelle von Roufaque 277 R.

#### F.

Fanta, F., Fabrikation von Sauerstoffgas 274 R.

Filhol, Pentahalogenide des Kaliums, Ammoniums und Magnesiums 255 C.

Fink, E., Phosphorpalladiumverbindungen 272.

Finkener, Methode zur Herstellung komplexer Säuren und Salze 316 C.

Flückiger, J. A., Schwarzer Phosphor 466 R.

Förster, F., s. Mylius, F.

— Einwirkung von Alkalien und Salzen auf Glas 478 R.

Fouqué und Levy, Natronnephelin (wasserfrei) 69 C.

Frankland, Occlusion des Wasserstoffs durch Blei 452 C.

Fratesi, Leonardo, Übersättigte wässrige Lösungen von Kohlensäure 467 R.

Freinkel, M., s. Kehrmann, C.

Fresenius, Analyse des Julianen- und Georgenbrunnens von Bad Eilsen 277 R.

— Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat 37 C.

— Reinigung des bei der Bestimmung



der Schwefelsäure erhaltenen Baryumsulfats 37 C.

Freudenberg, H., Ein neues Prinzip der elektrolytischen Trennung von Metallen 476 R.

Freyer, Franz, u. Meyer, Viktor, Über die relativen Siedepunkte anorganischer Halogenverbindungen 1.

Friedel, C. u. G., Darstellung von Chloridsodalith 70 C, Sulfatsodalith 82 C.

Friedheim, Carl, Über Arsenmolybdänsäuren und ihre Salze (V. Beitrag zur Kenntnis der komplexen Säuren) 314.

Fuchs, Fritz, Verbrennungsofen 476 R.

#### G.

Gautier, H., s. Moissan, H.

Gibbs, Arsenmolybdate 325 C.

— Darstellung des Natriumphosphorwolframats 316 C.

Gill, Augustus, H., Bestimmung der Kohlensäure in der Atmosphäre von Gebäuden 477 R.

Giorgis, G., s. Piccini, A.

Gmelin, Darst. von Kalisodalith 113 C.

— Natronnephelin (wasserfrei) 68 C.

Gooch, F. A., Bequemere Formen einiger Laboratoriumsapparate 476 R.

Gooch, F. A., und Gruener, H. W., Eine Methode zur jodometrischen Bestimmung von Nitraten 476 R.

Gorgeu, Darst. von Chloridsodalith 70 C.

— Natronnephelin 69 C., Darst. von Chloridsodalith 70 C., von Bromidsodalith 71 C.

Granger, J. D., s. Colemann, J. B.

— Einwirkung von Phosphor auf Kupfer 472 R.

— Ueber das Quecksilberphosphür 470 R.

— Ueber ein krystallisiertes Quecksilberphosphür 267 R.

Grünwald, Anton, Ueber das sog. zweite oder zusammengesetzte

Z. anorg. Chem. II.

Wasserstoffspektrum von Dr. B. Hasselberg und die Struktur des Wasserstoffs, 1. Theil. 464 R.

Grützner, B., Haltbarkeit titrierter Lösungen des Kaliumpermanganats 476 R.

Guillemin, G., Mikrographische Analyse von Legierungen 274 R.

#### H.

Hager, Beseitigung des beim Glühen von baryumsulfathaltenden Filtern auftretenden Baryumsulfids 38 C.

Handl, A., und Pribram, R., Ueber die Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution 109 R.

Harms, Zusammensetzung des Kupferhydroxydes 200 C.

Heise, R., s. Ohlmüller, W.

Hempel, s. Alberti.

Hempel, W., Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien im Kalorimeter 275 R.

— Neue Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Substanzen 276 R.

Heumann, Konstitution des Ultramarins 95 C.

— Silber-, Blei-, Zinnbisulfidsodalith, 118 C.

— Darstellung von Kaliumbisulfidsodalith 114 C., von Lithionbisulfidsodalith 116 C.

Hinrichs, G., Spezifische Wärme der Atome und ihre mechanische Konstruktion 265 R.

Holland, R. J., Über die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Lichtleiters 463 R.

Holmes, Cäsium-Mercuri-Halogenide 402, 403, C.

Horstmann, Konstitution des Alauns 384 C.

Hughes, R. E., u. Wilson, F. R. L., Einwirkung von trockenem Salzsäure-

gas auf isländischen Doppelspat  
467 R

I.

Jani, s. Abesser.

Jannetaz, Ed., Über die Fortpflanzung der Wärme in Krystallen  
110 R.

Jørgensen, S. M., Über die Rhodosochromsalze 269 R., Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen 269 R.

— Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen 279.

Jolles, A., Analyse der Kärntner Römerquelle 480 R.

Jüptner, H. v., Wärmeverbrauch bei der Destillation von Steinkohlen  
477 R.

K.

Kalecsinszky, A. von, Laboratoriumsversuche 264 R.

Kehrmann, Darstellung der Natriumphosphorwolframate 316 C.

Kehrmann, F., und Freinkel, M., Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren 472 R.

Kirchhoff, s. Bunsen.

Klobb, T., Über die krystallbildende Wirkung des Ammoniumsulfats 271 R.

Knapp, Konstitution des Ultramarins  
95 C.

Kobell, Konstitution des Sodaliths  
123 C.

Kobert, R., Ueber Aluminium im Bier und seine pharmakologische Bedeutung 479 R.

Koch, Darst. von Chloridsodalith 69 C.

Köhler, Phosphorsäure- und Kalkgehalt der ostpreussischen Ackerfelder 479 R.

Krause, s. Meyer, V.

— Dampfdichtebestimmung in einer Wasserstoffatmosphäre 7 C.

Kretschy, Reinigung des bei der Bestimmung der Schwefelsäure erhaltenen Baryumsulfates 38 C.

Krüss, G., und Nilson, L. F., Verhalten eines Gemenges von  $K_2TaF_6$ ,  $K_2TiF_6$  und  $K_2NbOFl_5$  bei fraktionierter Krystallisation 233 C.

Krüss, G., u. Schmidt, F. W., Atomgewichtsbestimmungen von Nickel 235.

Krüss, H., Polarisationskolorimeter  
465 R.

Kroupa, G., Verwendung von Steinkohlen bei Verhütung der Bleierze im Schachtofen 275 R.

L.

van Laar, J. J., Zur Thermodynamik der elektrolytischen Dissoziation 463 R.

Lachaud, M., s. Lepierre, Ch.

Lachaud, M., und Lepierre, Ch., Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Glas 478 R.

— — Über neue Eisensalze 271 R.

— — Untersuchungen über Nickel und Kobalt 472 R.

Lafay, F., Nachweis von Nickel bei Gegenwart von Kobalt 475 R.

Lamb, Th., s. Bailey, G. H.

Lange, G., Anwendung der Centrifuge im Laboratorium 273 R.

Langer, C., s. Mond, L.

von Lasaulx, s. Bettendorf.

Lea, M. C., Aufspaltung der Silberhaloid-Moleküle durch mechanische Kraft 473 R.

— Bestimmung und Entwässerung von Silberoxyd 449, 473 R.

Leduc, A., Zusammensetzung des Wassers und Volumgesetz von Gay-Lussac 265 R.

Lefevre, C., Krystallisierte Arsenate  
471 R.

Leidié, Doppelsalze von Rhodiumchlorid mit Chlorammonium 52 C. Rhodiumammoniumchloronitrat 54 C.

Lellmann, E., und Schliemann, J., Über die Affinitätsgrößen der Säuren 264 R.



- Lemberg, Addition von Natronsalzen zu Silikaten etc. 65 C; Darst. von Chloridsodalith 69 C; Jodidsodalith 72 C; Karbonatssodalith 78 C; Sulfat-sodalith 81 C; Chromatsodalith 85 C; Nitratsodalith 89 C; Phosphatsodalith 90 C; von weißem Ultramarin 94 C.
- Darstellung von Kalisodalithen, 113 C, 114 C.
- Gemeinschaftliches Vorkommen von Kalium und Baryum in natürlichen Silikaten 116 C.
- Konstitution des Sodaliths 123 C.
- Verhalten des Magnesianephelins zu Magnesiasalzen 119 C, Verhalten des Silikats  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$  gegen Kalksalze 119 C.
- Lepierre, Ch. und Lachaud, M., Untersuchungen über Nickel und Kobalt 270 R.
- Lepierre, Ch., s. Lachaud, M.
- Levy, s. Fouqué.
- Linder, S. E., und Picton, H., Über einige Metall-Hydrosulfide 110 R.
- Linder, S. E., s. Picton H.
- Linebarger, C. E., Über die Beziehungen zwischen der Oberflächen-spannung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung 461 R.
- Liveing, G. D., Über Pflückers angebliche Auffindung des Linienspektrums von Wasserstoff in der Hydroxygengasflamme 464 R.
- Liveing und Dewar, Spektrum von flüssigem Sauerstoff und Refraktionsindices von diesem, Stickoxydul sowie Äthylen 464 R.
- Löwig, Verhalten von Zinnbromür beim Eindampfen 2 C.
- Lucion, M., s. Spring, W.
- Lüpke, R., Versuch zur Darstellung des Wassergases 264 R.
- Lüty, F., Betriebsresultate bei Konzentration von Schwefelsäure in Glasretorten 273 R.
- Lumière, A., und Seyewetz, A., Einwirkung von Kaliumpermanganat auf organische Säuren; Neue Mangan-oxydsalze 269 R.
- Lummer, O., und Brodhun, E., Photometrische Untersuchungen 264 R.
- Lunge, G., und Schmid, Ernst, Methode zur Bestimmung eines Sauerstoffgehaltes im Blei 457.
- Lunge, Bestimmung des Schwefels in Pyritabbränden 275 R.
- Konzentration der Schwefelsäure in Glasretorten 273 R.
- Über die Formel des Chlorkalks 311.
- Verhalten der Nitrite in alkalischer Lösung 19 C.

M.

- Mach, F., Einwirkung von Molybdän-säure auf Kalium- und Natrium-arsenate 323.
- Märcker s. Abesser.
- Magnani, C., Beziehung des Absorptionsvermögens gefärbter Salze zur elektrolytischen Dissoziation 464 R.
- Mahler, M., Praktische Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen 477 R.
- Maquenne, M. L., Eigenschaften der Metalle der alkalischen Erden 111 R.
- March, Beseitigung des beim Glühen von Baryumsulfat haltenden Filtern auftretenden Baryumsulfids 39 C.
- Marchlewski, L., Über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäure 18.
- Marchlewski, L., und Sachs, J., Studien über Roussins Salz 175.
- Marignac, Isomorphie der Doppel-fluoride von Kupfer- mit Zinn-, Titan-, Silicium-, Wolframoxydi- und Nioboxytrifluorid 30 C.
- Löslichkeit des Kaliumtitanfluorids, Kaliumtantalfuorids, Kaliumnioboxyfluorids 233 C.
- Kieselwolframate (Bildungsweisen) 315 C, 316 C.

- Matignon s. Berthelot.
- Matthey, Schmelzbarkeit von Metallen der Platingruppe 474 R.
- Mauro, Francesco, Weiteres über Molybdänoxyfluorid und über die Nichtexistenz des Kupferfluorürs 25.
- Medicus, Ludwig, Quantitative Bestimmung des Bleis 475 R.
- Meineke, C., Bestimmung v. Schwefelsäure neben Tetrathionsäure 162 C.
- Die qualitative Prüfung des Jodes auf Cyan 165.
- Jodecyan und unterschwefligsaures Natron 157.
- Quantitative Bestimmung des Cyans im Jode 168.
- Merkelbach, Absorption des Lichtes durch Natriumdampf 265 R.
- Meyer, E. von, Verhalten von Cyanwasserstoffsäure zu Jod und von Jodecyan zu schwefliger Säure 157 C.
- Meyer, V., Dampfdichtebestimmung in einer Wasserstoffatmosphäre 7 C.
- u. Krause, Siedepunkt des Wismutchlorids und -bromids 4 C.
- Meyer, V., s. Biltz.
- s. Freyer, Franz.
- Michaelis, A., Anorganische Derivate des Phenylhydrazins 266 R.
- Konstitution des Roussinschen Salzes 180 C.
- Michaëlis, A., und Oster, F., Einwirkung der Chloride des Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums auf aromatische Hydrazine 268 R.
- Michelson, A., Anwendung der Interferenz-Methoden auf spektroskopische Messungen 465 R.
- Mijers, J., Konstitution des Chlorkalks 311 C.
- Moissan, H., Darstellung und Eigenschaften der Borphosphüre 471 R.
- Darstellung und Eigenschaften des Kohlenstoffprotojodürs 266 R.
- Studie über das Bortrisulfid 267 R.; Über das Borpentasulfid 268 R.
- Moissan, H., und Gautier, H., Über

- die Bestimmung der Dichte von Gasen 273 R.
- Mond, L., Langer, C., Quincke, Fr., Atomgewicht des Nickels aus dem Nickelkarbonyl 252 C.
- Montemartini, L., Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäure 18 C.
- Zersetzung einiger Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in salpetersaurer Lösung 465 R.
- Wirkung der Salpetersäure auf Zink 468 R.
- Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle 469 R.
- Moreau, B., Über die Fällung der Phosphate und Arsenate durch Ammoniummolybdat 474 R.
- Möller, J. A., Neues Gasvolumeter 273 R.
- Mylius, F., und Förster, F., Herstellung von reinem Platin 272 R.

## N.

- Namias, Rodolfo, Ausgedehntere Anwendung der arsenigen Säure in der Mafsanalyse 476 R.
- Natanson, L., Über die Wahrscheinlichkeit molekularer Konfiguration 461 R.
- Neubauer, Hugo, Über die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat insbesondere nach der Molybdänmethode 45.
- Nilson, L. F., s. Krüss, G.
- Nissenson, H., und Rüst, C., Welches sind die zweckmäßigsten Elektrizitätsquellen zur Elektrolyse? 272 R.
- Noyes, Arthur A., Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen 108 R.

## O.

- Ohlmüller, W., u. Heise, R., Untersuchungen über die Verwendbarkeit



des Aluminiums zur Herstellung von Eß-, Trink- und Kochgeschirren 479 R.

Oster, F., s. Michaëlis, A.

Ostwald, W., Chemische Fernwirkung 108 R.

— Die Dissoziation von flüssigem Stickoxyd 110 R.

— Farbe der Ionen 109 R.

— Studien zur Energetik 108 R, 461 R.

— Über mehrbasische Säuren 109 R.

— Unterscheidung von Doppelsalzen und komplexen Salzen 314 C.

Otto, R., Über die Einwirkung von Jod auf saures schwefligsaures Natrium 475 R.

## P.

Parmentier, Aluminiumgehalt von Mineralwässern 276 R.

— Beiträge zum Studium der Mineralwässer 479 R.

— Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer 277 R.

Patein, G., Rasch ausführbare Methode zur Prüfung der Alkalikarbonate 476 R.

Paul, Th., Vorrichtung zum Heißfiltrieren 476 R.

Paux, M., Über konzentrierte Borsäurelösungen 470 R.

Pawel, Darstellungsmethoden des Roussinschen Salzes 176 C.

Pécharde, E., Bildungswärme der Permolybdate und der Permolybdänsäure 265 R.

— Permolybdate 111 R.

— Über die Übermolybdänsäure 268 R.

— s. Baubigny, H.

Peitzsch, Rohn und P. Wagner, Fällung der Phosphorsäure 47 C.

Penfield, S. L., Krystallographie der Cäsium-Mercuri-Halogenide 420.

— s. Wells, H. L.

— s. Wheeler, H. L.

Pensky, P., Neuere Wagenkonstruktionen von J. Nemetz 273 R.

Pfeifer, E., Über den Angriff von Glas durch Wasser und eine elektrische Methode zur Bestimmung desselben 274 R.

Phookan, R. D., Über Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären 7.

Piccini, A., Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride 21.

Piccini, A., und Giorgis, G., Verbindungen der Fluoxyvanadinsäure und fluoxyvanadinigen Säure und Vanadintrifluoride 471 R.

Pickering, Sp. U., Kryoskopisches Verhalten schwacher Lösungen 469 R.

— Über die Lösungswärme von Gasen in Flüssigkeiten 463 R.

Picton, H., und Linder, S. E., Über Lösung und Pseudolösung 109 R.

— s. Linder, S. E.

Plank, Max, Erwiderung auf einen von Herrn Arrhenius erhobenen Einwand 108 R.

Porczinski, Darstellungsmethode des Roussinschen Salzes 176 C.

Potter, William R., Neue Theorien über den Schwefelsäureprozeß 466 R.

Poulenc, C., Einwirkung von Kaliumfluorid auf wasserfreie Chloride; Darstellung der wasserfreien Doppelfluoride des Nickels und Kobalts mit Kalium 472 R.

— Krystallisierte wasserfreie Nickel- und Kobaltfluoride 112 R, 472 R.

Pirbram, R., s. Handl, A.

Priwoznik, E., Bildung von Schwefelsäure durch brennendes Leuchtgas 416 R.

— von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat durch brennendes Steinkohlengas 466 R.

Pufahl, Arsenmolybdate 326 C.

## Q.

Quincke, Fr., s. Mond, L.

**R.**

- Rammelsberg, C., Konstitution des Sodaliths 123 C.  
— Leucit-Nephelingruppe 277 R.  
— Über einige Salze der Unterphosphorsäure 266 R.  
Rauff, Karbonatsodalith 78 C.  
Rauter, Gust., Über das Siliciumtetrachlorid 268 R.  
— s. Seubert, K.  
Reber, Fr., Laboratorium-Kugelmühle 273 R.  
Reinhardt, C., Gasvolumetrischer Apparat zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Eisen 275 R.  
Remmler, Hugo, Untersuchung über Kobalt 221.  
Riban, J., basische Zinknitate 111 R.  
— Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer beim Aufbewahren 277 R.  
Richards, Th. W., Über Cupriammonium-Acetobromid 472 R.  
Riggs, R. B., Trennung von Magnesiumchlorid von Chlornatrium und Chlorkalium mittelst Amylalkohol 474 R.  
Ripper, M., Beiträge zur Gewichtsanalyse der Schwefelsäure 36, Beseitigung des beim Glühen von baryumsulfathaltenden Filtern auftretenden Baryumsulfids 40.  
Robson, J., Modifikation an Kreufers Salpetersäure-Apparat zur Bestimmung von in Wasser gelösten Salzen 276 R.  
Rodger, E., Der englische Antimon-schmelzprozess 275 R.  
Rohn s. Peitzsch.  
Rose, Carbonatsodalith 78 C.  
Rosenberg, Darstellungsmethode des Roussinschen Salzes 176 C.  
Rosenblatt, Th., Löslichkeit der Chloraurate 304 C.  
Rothe, J. W., Trennung des Eisens von anderen Elementen nach einer neuen Methode 272 R.  
Rousseau, G., und Tite, G., Zer-

setzung basischer Nitate durch Wasser 268 R.

Roussin, L., Darstellung des nach ihm benannten Salzes 175 C.

Rouvier, G., Bindung des Jods durch Stärke 112 R.

Rüst, s. Nissenon, H.

**S.**

Sabatier, P., u. Senderens, J. B., Einwirkung von Stickoxyd auf Metalle und Metalloxyde 111 R.

— Über die Einwirkung des Stickstoffoxyds auf Metalloxyde 265 R.

— Über die Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Metalle und Metalloxyde 266 R.

— Über eine neue Klasse von Verbindungen, die Nitrometalle, und über die Eigenschaften des Stickstoffdioxys 271 R.

Sachs, J., s. Marchlewski, L.

Sakurai, Joji, Temperaturbestimmung der Dämpfe siedender Salzlösungen 110 R.

Salzer, Th., Prüfung des Jodcyans 165 C.

Sauer, E., s. Weber, R.

Scheibler, Phosphorwolframate 315 C.

Scheurer-Kestner, Verbrennungswerth der Kohle und Formeln zu dessen Bestimmung 276 R.

Schliemann, J., s. Lellmann, E.

Schmidt, Ernst, s. Lunge, G.

Schmidt, F. W., s. Krüss, G.

Schmitz-Dumont, W., Zur Kenntniss des unlöslichen Schwefels 465 R.

Schneider, E. A., Zur Kenntniss des kolloidalen Silbers 473 R.

— Über einen Fall fester Lösung 461 R.

Schützenberger, Verhalten des Nickelchlorids im Wasserstoffstrom 253 C.

— Atomgewicht des Nickeloxys beim Erhitzen 254 C.

Schucht, L., Verarbeitung arsenreicher Phosphate 275 R.



- Schulze, B., Reinigung des bei der Bestimmung der Schwefelsäure erhaltenen Baryumsulfates 38 C.
- Schuster, J. F., Hauptsächliche Verwendung von Magnesium 274 R.
- Shields, Occlusion des Wasserstoffs durch Blei 452 C.
- Senderens, J. B., Einwirkung des Schwefels bei Gegenwart von Wasser auf die Salze mehrbasischer Säuren 264 R.
- s. Sabatier, P.
- Seubert, K., Atomgewichte der Platinmetalle 236 C.
- Gehaltsbestimmung des Ferrum pulveratum, Ferrum reductum und Ferrum carbonicum saccharatum nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich 476 R.
- Seubert, Karl, und Elten, M., Über Thallosulfit 434.
- Seubert, K., und Rauter, G., Wassergehalt des Cuprioxalats und des Cuprioxalat-Ammoniaks 473 R.
- Seyberth, Arsenmolybdate 324 C.
- Seyewetz, A. s. Lumière, A.
- Smith, F. J., Luft-Quecksilberpumpe zum Heben des Quecksilbers in verschiedenen Arten von Quecksilberpumpen 476 R.
- Sonnenschein, Verhalten des Ammoniummolybdats gegen Arsenate 324 C.
- Spica, Mattheo, Methode zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure 476 R.
- Spring, W., und Lucion, M., Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser 184.
- Stortenbecher, W., Über die Chlorjodverbindungen namentlich in Beziehung zum Raoult'schen Gesetz 463 R.
- Streintz, Occlusion des Wasserstoffs durch Blei 452 C.
- Struve, Zusammensetzung des gelben arsenmolybdänsäuren Ammons 324 C.
- Szilasi, Silber-, Blei-, Zinnbisulfid-sodalith 118 C.
- T.**
- Tammann, G., Permeabilität von Niederschlagsmembranen 462 R.
- Teclu, N., Laboratoriums-Brenner 273 R.
- Teed, Frank, L., Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Blei in Gegenwart von Kupfer und Eisen 475 R.
- Terreil, A., Über die Darstellung eines in Nadeln krystallisierenden basischen Zinknitrates 267 R.
- Thomsen, Julius, Zur Thermochemie des Hydrazins und Hydroxylamins 108 R.
- Thugutt, St. J., Basische Sulfate von Zink und Magnesium 149.
- Einfluss der Konzentration der einwirkenden Lösung auf den chemischen Umsatz bei Silikaten 133.
- Experimentelles zur Frage der Kaolinbildung 130.
- Mineralchemische Studien 65, 113.
- Über Sulfoferrite 145.
- Umwandlungen einiger natürlicher Gläser durch destilliertes Wasser, sowie durch verdünnte Natriumkarbonatlösung bei ca. 200°, 151.
- Umwandlungen des Korunds und des Diaspor 140.
- Tite, G., s. Rousseau, G.
- Tommasi, Beständigkeit des Kupferoxydhydrates 197 C, Einwirkung auf Chlornatrium und Natriumkarbonat 209 C.
- Topf, Bestimmung von Schwefelsäure neben Tetrathionsäure 162 C.
- Traube, J., Molekularvolumina gelöster Stoffe 461 R.
- Traube, Wilh., Amid und Jmid der Schwefelsäure 466 R.
- Treadwell, F. P., Beitrag zur Schwefelbestimmung 474 R.

Trevor, J. E., Über die Messung kleiner Dissoziationsgrade 462 R.

Tscherniac, J., Über den Krystallwassergehalt des Rhodanbaryums 49 R.

Turner, Th., s. Barrows, A. E.

#### U.

Ungerer, A., Filtriermethode 273 R.

#### V.

Vézes, M., Über Dichlorkalium-palladiumnitrit 272 R.

— Über stickstoffhaltige Platinsalze 272 R.

Vogelsang, Vorkommen des Natriumeisensulfids im Nosean 146 C.

Vortmann, Oktamminkobaltsalze, die Kohlensäure enthalten, besprochen von S. M. Jörgensen 280 ff.

#### W.

Wagner, P., s. Peitzsch.

Watson, G., Herstellung reiner Phosphorsäure und von Natriumphosphat; Versuche über die Fabrikation nach der Phosphorsalpetersäuremethode 274 R.

Watson, J., Wechselnde Zusammensetzung von kaustischer Soda in demselben Fasse 274 R.

Weber, Rud., und Sauer, E., Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases 478 R.

Wedemeyer, K., Bleisaures Calcium und seine Verwendung zu Aschenanalysen 476 R.

Wells, H. L., Über die Cäsium-Mercuri-Halogenide 402.

— Über Cäsium-Mercuri-Halogenide 467 R.

Wells, H. L., und Wheeler, H. L., Über Alkali-Pentahalogenide 467 R.

Wells, H. L., Wheeler, H. L. und Penfield, S. L., Über einige Doppelhalogenide des Silbers und der Alkalimetalle 301, 467 R.

— Über die Chloraurate und Bromaurate des Cäsiums und Rubidiums 467 R.

— Über Cäsium- und Rubidium-Chloraurate, sowie Bromaurate 303.

— Über Pentahalogenverbindungen der Alkalimetalle 255.

Weinberg, Boris, Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur 461 R.

Werner, A., Über ein basisches Calciumnitrat 267 R.

Wheeler, H. L., u. Penfield, S., Über einige Alkalijodate 437, 467 R.

Wheeler, H. L., s. Wells, H. L.

Williams, s. Carnelley.

Wilm, Theodor, Über einige Rhodiumsalze 51.

Wilson, F. R. L., s. Hughes, R. E.

Wingham, s. Ball.

Winkelblech, Reduktionstemperatur des Bleioxyds 452 C.

Winkler, Verhalten von Nickel und Kobalt gegen Natriumgoldchlorid 238 C.

Wislicenus, Wilh., Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure 465 R.

Woodmann, Durand, Analysen von zu elektrischen Glühlampen benutztem Glase 479 R.

Wright, A., Aluminiumlegierungen 274 R.



